UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy,

PAR

M. MAURICE DOLL

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. N.

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

1re THÈSE. — Contribution à l'étude des éthers α-β-dicétoniques.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 19 Juillet 1912 devant la Commission d'examen.

Président : *M. GUNTZ.*

Examinateurs { *MM. GUYOT*
WAHL

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR, 1

1912

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547216_0046

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy,

PAR

M. MAURICE DOLL

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. N.

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

1re THÈSE. — Contribution à l'étude des éthers α-β-dicétoniques.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le *Juillet 1912 devant la Commission d'examen.*

ACAD. LORRAINE NANCY

Président : *M. GUNTZ.*

Examinateurs : *MM. GUYOT. WAHL.*

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR. 1

1912

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. FLOQUET, ✲, I ✪.

Assesseur

M. PETIT, ✲ I ✪, ⛭.

Professeurs honoraires

MM. HALLER, C ✲, I ✪ ; BLONDLOT, O ✲, I ✪ ;
CARTAN, ✲, I ✪ ; BLAISE, I ✪.

Chargé de cours honoraire

M. MILLOT, I ✪.

Professeurs

MM.	LE MONNIER, ✲, I ✪, ⛭.	*Botanique.*
	FLOQUET, ✲, I ✪.	*Analyse.*
	THOULET, ✲, I ✪.	*Géologie et Minéralogie.*
	MOLK, ✲, I ✪	*Mécanique rationelle.*
	CUÉNOT, I ✪, O ⛭	*Zoologie.*
	GUNTZ, ✲, I ✪	*Chimie minérale.*
	VOGT, I ✪.	*Mathématiques appliquées.*
	PETIT, ✲, I ✪, ⛭	*Chimie agricole.*
	MULLER, I ✪.	*Chimie physique et électrochimie.*
	NICKLÈS, ✲, I ✪	*Géologie.*
	MINGUIN, I ✪, ⛭	*Chimie.*
	GUTTON, I ✪	*Physique.*
	ROTHÉ, I ✪	*Physique.*
	GRIGNARD, I ✪.	*Chimie organique.*
	GUYOT, I ✪.	*Chimie appliquée à la teinture et à l'impression.*
	WAHL, A ✪.	*Chimie industrielle.*
	HUSSON, A ✪	*Calcul différentiel et intégral.*

Professeurs adjoints

MM.	GAIN, I ✪.	*Botanique.*
	BOUIN, I ✪, ⛭	*Zoologie appliquée.*
	REBOUL, A ✪.	*Physique.*

Maîtres de conférences

M.	MAUDUIT, I ✪	*Electrotechnique.*

Directeurs de Laboratoire

MM.	HAHN, I ✪	*Laboratoire de Mécanique appliquée.*
	WENCELIUS..	*Laboratoire d'analyses industrielles.*

Chargé d'un cours complémentaire

MM.	MARSAL, I ✪.	*Météorologie.*
	DUMAS.	*Mécanique appliquée.*

Secrétaire

M. ROVEL, I ✪.

A MES PARENTS

Témoignage de reconnaissance et d'affection.

A MON MAITRE

MONSIEUR A. WAHL

PROFESSEUR DE CHIMIE APPLIQUÉE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

Respectueux hommage.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude
des éthers α-β-dicétoniques

INTRODUCTION

La transformation d'une fonction méthylénique, voisine d'un ou plusieurs groupements électronégatifs, en fonction cétonique au moyen des oxydes supérieurs de l'azote, en passant par l'intermédiaire de l'oxime, est une réaction connue depuis relativement assez longtemps.

Elle fut réalisée pour la première fois en 1889 par Claisen et Manasse ; ces auteurs remarquèrent en effet que l'oxime du camphre peut être facilement transformée en camphoquinone, si on la traite par l'acide nitreux naissant (1).

Peu après von Pechmann et de Neufville, en soumettant l'isonitrosodibenzoylméthane à l'action du même réactif, parvenaient à obtenir ainsi la diphényltricétone, quoique dans un état assez impur et avec un rendement déplorable, de sorte que ce mode de formation ne leur servit guère qu'à titre accessoire (2).

Cependant une douzaine d'années plus tard, et presque simultanément, l'emploi d'oxydes supérieurs de l'azote sous forme de vapeurs nitreuses, produit complexe formé de NO,N_2O_3 et NO_2 en proportions variant avec la température et le mode d'obtention, permit à plusieurs chercheurs de préparer dans des conditions avantageuses certains composés cétoniques à partir des dérivés méthyléniques correspondants. Ainsi en 1903, MM. Bouveault et Wahl montrèrent

(1) Claisen et Manasse. *Ber.*, t. 22, p. 527, 530-532 (1889).

(2) Von Pechmann et De Neufville. *Ber.*, t. 23, p. 3375-3380 (1890).
Le procédé utilisé de préférence par les auteurs consistait à bromer la β-dicétone, puis à convertir le produit ainsi obtenu au moyen de l'acétate de potasse en un éther acétique de la forme $R—CO—CH(CO_2CH_3)—CO—R_1$, dont le dérivé bromé, chauffé au-dessus de son point de fusion, se décomposait en bromure d'acétyle et la tricétone cherchée.

qu'on peut sans grandes difficultés passer des éthers maloniques aux éthers mésoxaliques en décomposant les isonitrosomalonates au moyen des gaz nitreux (1). Ce mode d'obtention des éthers mésoxaliques fut dans la suite encore longuement étudié par MM. R.-S. Curtiss (2) et A. Meyer (3).

L'année suivante, MM. Wieland et Bloch, reprenant les travaux de von Pechmann et de Neufville, réussirent à isoler avec un rendement des plus satisfaisant quelques tricétones nouvelles, en appliquant la même réaction aux β-dicétones ou à leurs dérivés isonitrosés (4).

Enfin, l'emploi des vapeurs nitreuses fut également préconisé par MM. Bouveault et Locquin pour la transformation d'isonitrosocétones de la forme

$$R—CO—\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}—R_1$$

en α-dicétones (5).

Vers la même époque, une autre méthode de préparation — toute différente — de composés à 3 fonctions cétoniques avait été découverte par MM. Sachs et Barschall, qui, par condensation des β-dicétones avec la nitrosodiméthylaniline et hydratation du produit obtenu par les acides minéraux, arrivaient à remplacer les deux atomes d'hydrogène méthyléniques par un oxygène cétonique (6). Ce procédé permit à M. Ruhemann de préparer avec la même facilité du tricétohydrindène à partir d'α hydrindone, de β-hydrindone ou de 1.3-dicétohydrindène (7).

Les résultats favorables observés dans ces différentes préparations devaient naturellement faire envisager à leurs auteurs la possibilité de généraliser ces réactions sur d'autres molécules renfermant un groupement méthylénique compris entre deux radicaux négatifs. Parmi les composés

---

(1) Bouveault et Wahl. *Bull. Soc. Chim.*, t. 29, p. 963-966 (1903).
(2) R.-S. Curtiss. *Ann. Chem. Journ.*, t. 33, p. 603 (1905).
(3) A. Meyer. *Bull. Soc. Chim.*, t. 9, p. 423-425 (1911).
(4) Wieland et Bloch. *Ber.*, t. 37, p. 1524-1536 (1904).
(5) Bouveault et Locquin. *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 1169-1172 (1904).
(6) Sachs et Barschall. *Ber.*, t. 34, p. 3047-3054 (1901).
(7) Ruhemann. *Journ. Chem. Soc. London*, t. 97, p. 1438-1449 (1910) et t. 99, p. 792-800 (1911).

répondant à ces conditions figurent avant tout l'éther acéty lacétique et les éthers β-cétoniques en général ; aussi semblait-il assez probable que par l'une ou l'autre des méthodes précédentes on put effectuer la transformation de ces éthers en éthers αδ dicétoniques, composés complètement inconnus jusque-là. Les premières tentatives effectuées dans ce but furent faites par MM. Sachs et Wolff, lesquels ont essayé d'arriver au résultat en utilisant la méthode à la nitrosodiméthylaniline (1). Dans le cas de l'acétylacétate d'éthyle ils obtinrent une très faible quantité d'un produit blanc, cristallisé, fondant à 88°, qu'ils ont décrit sous le nom de glyoxylate d'éthyle et qui en réalité semble bien avoir été l'hydrate du dicétobutyrate cherché, dont il possède la composition centésimale ; avec l'éther benzoylacétique ils isolerent un corps également cristallisé, auquel ils attribuèrent la constitution d'un produit d'addition de l'éther benzoylglyoxylique avec le benzoylacétate, dont ils étaient partis. Des recherches ultérieures relativement à cette question et dûes à MM. Wieland et Bloch restèrent également vaines ; étudiant l'action des gaz nitreux sur l'éther acétylacétique dans les mêmes conditions que sur les β-dicétones, les auteurs ne trouvèrent parmi les produits de la réaction que l'éther glyoxymeperoxydedicarbonique (furoxanedicarbonique), déjà obtenu par action de l'acide nitrique sur l'acétylacétate d'éthyle (2).

Ce n'est qu'en 1904, en faisant une étude approfondie de la réaction du peroxyde d'azote sur le nitrosoacétylacétate d'éthyle, que MM. Bouveault et Wahl purent définitivement mettre en évidence la formation d'éther dicétobutyrique, puis préciser à la suite de nombreux essais les conditions assez spéciales d'une méthode de préparation de ces corps, permettant de les obtenir avec des rendements allant jusqu'à 50-55 % du poids de l'éther β-cétonique mis en œuvre (3). L'éther acétylglyoxylique, premier terme de la série et le

(1) Sachs et Wolff. *Ber.*, t. 36, p. 3233 (1903).
(2) Wieland et Bloch. *Ber.*, t. 37, p. 1530 (1904).
(3) Bouveault et Wahl. *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 770-771 (1904) et *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 475-481 (1905).

benzoylglyoxylate d'éthyle furent ainsi isolés et étudiés ; jusqu'à ce jour, ils restèrent les seuls représentants connus de la nouvelle série de composés répondant à la formule générale $R—CO—CO—COOR_1$.

Dans le présent travail nous nous sommes proposé de généraliser la réaction des vapeurs nitreuses sur les éthers acylacétiques $R—CO—CH_2—COOR_1$ dans lesquels R représente des radicaux aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques. La raison principale, pour laquelle cette généralisation n'avait pas encore été tentée, réside dans la difficulté de préparation des matières premières. En effet, les éthers acylacétiques aliphatiques, homologues supérieurs de l'acétylacétate d'éthyle, sont des produits d'un accès relativement difficile, surtout lorsqu'il s'agit d'en obtenir des quantités importantes. Il existe cependant un grand nombre de méthodes qui permettent de les préparer, mais elles sont souvent fort longues et délicates et ne fournissent que des rendements assez médiocres.

Nous nous sommes adressé au procédé de condensation directe, sous l'influence du sodium métallique, de l'éther acétique avec les éthers cycliques d'une part et ses homologues supérieurs de l'autre. L'étude de ces réactions, à laquelle est consacré le premier chapitre de ce travail, nous a conduit à modifier le mode opératoire suivi jusqu'ici et à améliorer ainsi les rendements dans une mesure considérable.

Dans le deuxième chapitre seront décrits quelques dérivés cristallisés caractérisant les éthers, butyryl-et heptylylacétique, lesquels n'ont été jusqu'ici que peu étudiés.

L'exposé des essais en vue de l'obtention des éthers $\alpha\beta$-dicétoniques à partir des éthers β cétoniques correspondants forme le troisième chapitre.

Le quatrième traite des dérivés cristallisés caractéristiques de ces composés, et dans le cinquième sont groupées les expériences d'ordre analytique effectuées dans le but d'éclaircir le mécanisme de la transformation du groupement C=NOH en fonction carbonyle.

Ce travail a été fait à l'Institut de Chimie de l'Université, au laboratoire de M. le professeur A. Wahl, qui a bien voulu nous guider de ses conseils et de son expérience pendant tout le temps que durèrent ces recherches ; aussi est-ce pour nous un devoir de lui exprimer ici de cœur nos plus sincères remerciements et de l'assurer de notre profonde reconnaissance.

CHAPITRE I.

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES.

Aucune des matières premières, dont nous nous sommes servi dans le présent travail, ne se trouve dans le commerce; nous avons donc dû les préparer. Cette préparation présentait par elle-même une importance suffisante pour justifier les recherches auxquelles nous nous sommes livré à son sujet et qui feront l'objet de ce chapitre. En effet, le rendement en éther α-β-dicétonique n'a pas dépassé en général 50-55 % du poids de l'éther β cétonique mis en œuvre. Il était donc utile d'élaborer des méthodes capables de fournir le plus facilement possible une assez grande quantité de matière première.

C'est ainsi que nous avons étudié la préparation des éthers acylacétiques cycliques (benzoylacétiques, méthoxybenzoylacétiques), des éthers acylacétiques aliphatiques (propionyl-butyryl-et heptylylacétiques) et enfin d'un type d'éther hétérocyclique : l'éther pyromucylacétique.

I. — Ethers β-cétoniques cycliques.

Lorsque l'on veut préparer un éther β-cétonique cyclique, on peut s'adresser à deux procédés.

Dans le premier, qui est le plus fréquemment utilisé, on fait réagir sur l'acétylacétate sodé le chlorure de l'acide devant caractériser l'éther β-cétonique cherché, puis on

décompose l'acylacétylacétate ainsi obtenu au moyen de l'ammoniaque. Le second, plus simple et plus rapide, consiste à condenser l'éther acétique avec les éthers-sels cycliques sous l'influence d'alcoolate de sodium ou mieux de sodium métallique. D'après les données des auteurs, il ne permet cependant guère d'atteindre un rendement supérieur à 33 % du poids de la matière première utilisée (1).

L'étude de cette réaction a été refaite il y a quelques années par M. Wahl, qui a montré que le faible rendement observé par Claisen était dû en partie à une réaction secondaire tendant à produire de la benzoïne au dépens de l'éther benzoïque, par action du sodium sur ce dernier (2).

Cette réaction peut être passablement limitée, si l'on s'arrange de manière à ce que l'éther cyclique ne se trouve à aucun moment en contact avec un excès de métal alcalin. On réalise ces conditions sensiblement, en ajoutant le sodium et l'éther acétique par petites portions à l'éther benzoïque, et l'on réussit alors à transformer une quantité beaucoup plus importante de ce corps en éther β-cétonique (soit près de 55 % de son poids au lieu de 33 %).

Nous sommes parvenu à améliorer ces rendements encore dans une notable proportion en adoptant une technique opératoire spéciale, dont nous avons été amené à préciser les caractéristiques à la suite d'une série d'expériences effectuées lors de la préparation du benzoylacétate de méthyle et destinées à nous renseigner sur l'influence des diverses conditions de la réaction (proportions relatives des corps réagissants, vitesse, température).

La condensation de Claisen, pour être complète, nécessite l'emploi de deux atomes de sodium pour une molécule d'éther sel à condenser avec l'acétate :

$$C_6H_5-COOCH_3 + CH_3-COOCH_3 + 2\,Na \rightarrow$$
$$\rightarrow \quad C_6H_5-CO-CHNa-COOCH_3 + CH_3ONa + H_2$$

(1) Claisen et Lowmann. *Ber.*, t. 20, p. 651 (1887).
(2) Wahl. *Bull. Soc. Chim.* (Voir aussi Tingle et Gorsline. *Am. Chem Journ.*, t. 40, p. 46) [1908].

En réalité la quantité de sodium nécessaire est même supérieure à deux atomes, car malgré les précautions prises on ne peut éviter qu'une partie du métal réagisse sur l'acétate pour donner de l'éther acétylacétique. Dans beaucoup de ces préparations on n'utilise souvent qu'un seul atome de sodium, car l'emploi de quantités plus grandes présente de grosses difficultés provenant de ce que le produit réaction commence à se prendre en masse, dès que les 2/3 d'un atome ont été utilisés. A partir de ce moment, la condensation devient très pénible et, si l'on maintient la température vers 90-110°, il faut plusieurs jours pour faire entrer un seul atome de sodium en réaction. Si l'on essaye d'augmenter la proportion de métal, on est obligé d'élever considérablement la température pour fluidifier la masse, mais alors l'éther acétique se vaporise et en retombant du réfrigérant rencontre le sodium, dont la majeure partie se trouve à la surface du produit de la réaction. Il s'ensuit qu'à partir de ce moment il ne se fait plus guère autre chose que de l'éther acétylacétique. Enfin l'élévation de température favorise la formation de résines, et la longue durée de l'opération rend très difficile l'exclusion de toute trace d'humidité et par suite la formation de soude caustique, qui fournit de l'acide benzoïque.

On ne peut songer à augmenter la fluidité de la masse par addition d'un dissolvant inerte (éther, benzène, toluène), car on constate dans ce cas une diminution dans le rendement. Nous avons alors essayé de combattre les effets de la viscosité par un brassage énergique et continu des corps réagissants.

Appareil. — L'appareil qui nous servit pour ces expériences était disposé de la façon suivante : Un ballon en verre de Bohême, à fond rond et d'une capacité d'environ deux litres, sert de récipient à réaction. Il est à col court, de diamètre d'environ 6 centimètres, muni d'une tubulure latérale. Le col est fermé par un bon bouchon à deux trous, dont l'un laisse passer un tube de verre servant de guide à l'axe de l'agitateur, l'autre l'extrémité inférieure d'une

allonge, dans laquelle s'adapte un réfrigérant à reflux terminé par un tube en U contenant du chlorure de calcium. Quant à la tubulure latérale, elle est obturée par un bouchon traversé par un tube aboutissant à une ampoule à brôme. L'agitateur est constitué par une baguette de verre bien droite, recourbée plusieurs fois sur elle-même à l'un de ses bouts et portant à l'extrémité opposée une poulie, au moyen de laquelle on peut lui transmettre un mouvement rapide de rotation. Pour éviter la distillation de l'éther acétique entre l'agitateur et le tube-guide, nous avons eu recours à une fermeture à mercure. A cet effet, le bouchon est muni d'un anneau de verre de deux centimètres de diamètre, vertical et concentrique au tube guide de l'agitateur. Un troisième tube fixé sur la face inférieure de la poulie et possédant un diamètre intermédiaire aux deux précédents plonge dans l'espace annulaire rempli de mercure ; enfin, pour terminer la description de l'appareil, nous dirons que le chauffage du ballon avait lieu au bain de paraffine fondant entre 60-65°.

Expériences. — La première expérience effectuée avec cet appareil fut faite avec les proportions habituelles, c'est-à-dire 1 molécule de benzoate de méthyle, 1 1/2 molécule d'acétate de méthyle, 1 1/2 atome de sodium en fils. Température 105° (bain extérieur), durée 6 heures. Rendement 60 % du poids de benzoate ou 46 % de la théorie. Sans agitation, on n'arrive pas à dépasser 55 %, soit 42 % de la théorie.

Cette amélioration, quoique légère, semble donc prouver qu'une marche rapide de l'opération et une température relativement basse sont des conditions favorables.

Ce fait étant acquis, nous avons opéré dans la suite avec des doses croissantes de sodium et d'éther acétique. L'expérience nous a ainsi appris que :

1° Le rendement augmente d'autant plus que la quantité de métal alcalin et d'éther acétique mis en œuvre est plus grande. Il devient cependant difficile de faire entrer plus de 2 1/2 atomes de métal en réaction.

2° Il est avantageux d'opérer à basse température et d'éviter que le sodium n'entre en fusion, ce qui entraîne toujours la formation de résines.

3° L'addition d'alcool est défavorable.

Si l'on a soin de se conformer à ces données, on arrive à des résultats très satisfaisants, ainsi que le montre l'exposé sommaire de quelques expériences.

a) Proportions employées :

Benzoate de méthyle....	136gr (1 mol.)
Acétate de méthyle.....	185-222gr (2 1/2-3 mol.)
Sodium	46gr (2 atomes).

Durée de l'opération : 12-13 heures.

Température : 95-100°.

Acide benzoïque trouvé dans les eaux de lavage : 1gr,5 (pesé sec après dessication sur H_2SO_4).

Rendement : 96gr de benzoylacétate de méthyle, soit 70 % de la matière première ou 54 % de la théorie.

(L'éther benzoïque, non entré en réaction, n'a pas été régénéré).

b) Proportions employées :

Benzoate de méthyle ...	136gr (1 mol.)
Acétate de méthyle.....	185-222gr 2 1/2-3 mol.)
Sodium	46gr (2 atomes)
Alcool méthylique	32gr (1 mol.)

Durée : 14 heures.

Température : 95-100°.

Acide benzoïque trouvé : 2-3gr.

Rendement : 85gr d'éther *6*-cétonique soit 62 % (matière première) ou 47 % de la théorie.

c) Proportions employées :

Benzoate de méthyle....	136gr (1 mol.)
Acétate de méthyle.....	259gr (3 1/2 mol.)
Sodium	60gr (un peu plus de 2 1/2 at.)

Durée : 20 heures environ.

Température : 85-95°.

Acide benzoïque trouvé : 2gr,5 (très peu de résines).

Rendement : 116gr de produit pur redistillé, soit 85 % de la matière première ou 65 % de la théorie.

Ether benzoïque régénéré : 32gr. Si l'on en tient compte le rendement devient 85 % de la théorie.

Pour récupérer l'éther benzoïque non entré en réaction, on dissout la portion passant à la distillation entre 70-120°, sous 15 millimètres dans l'éther et agite avec une solution aqueuse de soude à 4 % jusqu'à refus. L'acétylacétate est ainsi éliminé du mélange et passe dans la solution aqueuse. La solution éthérée est lavée à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau pure. On chasse l'éther au bain marie et distille le résidu dans le vide.

Ayant ainsi déterminé les conditions expérimentales permettant d'obtenir les meilleurs rendements dans la préparation du benzoylacétate de méthyle, nous les avons observées dans la suite autant que possible en préparant les divers autres éthers β cétoniques, dont nous avions besoin.

Benzoylacétate d'éthyle

Se produit tout aussi bien que son homologue méthylique. En opérant avec des proportions identiques, on arrive à un rendement de 83 % du poids de la matière première ou 65 % de la théorie ; il est en réalité de 80 % de la théorie, si l'on fait intervenir le benzoate récupéré.

Benzoylacétate de propyle

$C_6H_5—CO—CH_2—COOCH_2—CH_2—CH_3$

S'obtient par déplacement de l'alcool méthylique en chauffant le benzoylacétate de méthyle avec de l'alcool propylique dans un appareil à colonne. C'est un liquide légèrement ambré, bouillant sans décomposition sensible à 154-156° sous 12 %.

Analyse. — 0gr,3889 de substance ont donné 0gr,9932 de CO_2 et 0gr,2383 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{12}H_{14}O_3$
C %	69,65	69,90
H %	6,85	6,79

Densité à 0°

Poids du liquide remplissant le pycnomètre à 0°. 1gr,3090
Poids du même volume d'eau à 0° 1gr,1750

$D_0 = 1,114.$

Sels de cuivre. — Le benzoylacétate de propyle donne comme son homologue éthylique deux dérivés cupriques, l'un vert, l'autre bleu clair ; le premier s'obtient en agitant l'éther β cétonique avec une solution aqueuse concentrée d'acétate de cuivre et en neutralisant peu à peu l'acide acétique mis en liberté par du carbonate de sodium. Le sel vert, qui se précipite, est essoré, puis mélangé avec de l'alcool méthylique ; en portant à l'ébullition, on voit le sel non dissous devenir bleu et en outre se précipiter des cristaux bleus ; on laisse reposer un moment, puis on essore. La solution filtrée laisse ensuite déposer par refroidissement le sel vert non décomposé en belles paillettes fondant à 145-146°.

Analyse. — 0gr,2211 de substance ont donné 0gr,0375 de CuO.

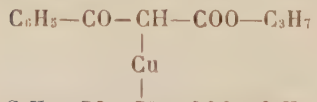
	Trouvé	Calculé pour $C_{26}H_{30}O_8Cu$
Cu %	13,55	13,43

Le sel bleu est recristallisé dans le chloroforme bouillant auquel on ajoute quelques gouttes d'alcool méthylique. Il fond à 195°.

Analyse. — Dosage électrolytique du cuivre : 0gr,8525 de substance ont donné 0gr,1816 de Cu.

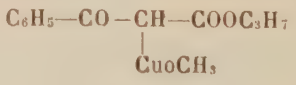
	Trouvé	Calculé pour $C_{13}H_{16}O_4Cu$
Cu %	21,30	21,23

Ces dérivés possèdent donc respectivement les formules suivantes :



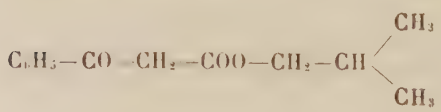
Sel vert

et



Sel bleu

Benzoylacétate d'isobutyle



Cet éther β-cétonique a déjà été préparé par M. Wahl au moyen du même procédé (1). Il bout à 160° sous 12 m/m.

Sels de cuivre. — Nous avons pu préparer trois dérivés cupriques à partir de ce composé, l'un était un sel normal et les deux autres des sels basiques.

Le sel vert, normal, s'obtient comme celui dérivé du benzoylacétate de propyle; en le traitant à chaud par l'alcool méthylique en quantité insuffisante, on le transforme partiellement en sel bleu, qui, étant très peu soluble dans l'alcool méthylique, se précipite aussitôt. On le sépare par essorage des eaux mères, lesquelles laissent ensuite déposer par refroidissement de belles paillettes vert-foncé constituées par du sel normal resté inaltéré et fondant à 133°.

Analyse. — Dosage électrolytique du cuivre : 0gr,5711 de substance ont donné 0gr,0710 de Cu.

	Trouvé	Calculé pour $C_{26}H_{30}O_6Cu$
Cu %	12,43	12,68

Le sel bleu recristallisé dans le chloroforme additionné d'alcool méthylique se présente sous forme de petits cristaux gris bleu fondant à 191°.

Analyse. — Dosage électrolytique du cuivre : 0gr,7998 de substance ont donné 0gr,1618 de Cu.

	Trouvé	Calculé pour $C_{14}H_{18}O_4Cu$
Cu %	20,23	20,28

Il répond donc à la formule :

$$C_6H_5—CO—CH(CuOCH_3)—COOC_4H_9$$

Lorsqu'on traite le sel vert par l'alcool éthylique au lieu d'alcool méthylique, on obtient un autre dérivé bleu, qu'on isole à l'état cristallisé comme le précédent. Il possède une belle teinte bleu-foncé et fond à 188°.

---

(1) Wahl. *Bull. Soc. Chim.*, t. 3, p. 951 (1908).

Analyse. — I. Dosage électrolytique du cuivre : 0gr,3427 de substance ont donné 0gr,0670 de Cu.

II. 0gr,1845 de substance ont donné 0gr,3733 de CO_2 et 0gr,1041 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{15}H_{20}O_4Cu$
C %	55,18	54,94
H %	6,31	6,10
Cu %	19,55	19,41

Comme il ne diffère donc du précédent que par remplacement du reste CH_3 par le radical C_2H_5, il y a lieu de lui attribuer la formule :

$$C_6H_5—CO—CH(CuOC_2H_5)—COOC_2H_5$$

Orthométhoxybenzoylacétate de méthyle

$$\underset{(1)}{CH_3O}\ \ C_6H_4—\underset{(2)}{CO}—CH_2—COOCH_3$$

Une condensation faite avec 1 molécule de méthylsalicylate de méthyle, 3 1/2-4 molécules d'acétate de méthyle et 2 1/2 atomes de sodium fournit 90 gr. d'éther β cétonique régénéré de son sel de sodium, et on récupere 46 gr. de matière première inaltérée.

Rendement. — 75 % du poids d'éther o.-méthoxybenzoïque utilisé ou 60 % de la théorie.

Cet éther, ainsi que le suivant, ont déjà été préparés par MM. Wahl et Silberzweig (1), mais dans des conditions de rendement beaucoup moins favorables.

Paraméthoxybenzoylacétate de méthyle

$$\underset{(1)}{CH_3O—C_6H_4}—\underset{(4)}{CO}—CH_2—COOCH_3$$

Avec les mêmes proportions que dans la préparation précédente, on obtient 65 gr. d'éther acylacétique régénéré du

(1) Wahl et Silberzweig. *Bull. Soc. Chim.*, t. 11, p. 25-34 (1912).

sel de sodium. En tenant compte de l'anisate récupéré, le rendement atteint 77 % du poids de la matière première ou 62 % de la théorie.

Pyromucylacétate d'éthyle

$$C_4H_3O—CO—CH_2—COOC_2H_5$$

La réaction, une fois amorcée par une légère élévation de température, se continue toute seule sans qu'il soit nécessaire de chauffer. Quand elle a tendance à se ralentir, ce qui se produit après l'absorption d'environ 1 1/2 atome de sodium, on porte le ballon à la température habituelle, soit 90-95°.

Rendement : 97 % du poids de l'éther pyromucique utilisé ou 75 % de la théorie.

MM. Torrey et Zanetti (1) ont déjà constaté que cet éther s'obtient avec un rendement satisfaisant (70 % de la matière première ou 48 de la théorie), si l'on opère avec un grand excès de sodium et d'éther acétique.

II. — Ethers β-cétoniques aliphatiques.

Jusqu'il y a peu de temps encore, il était admis qu'il est impossible d'effectuer la condensation de l'éther acétique avec ses homologues sous l'influence de sodium. M. Wahl (2) a pu montrer que cette impossibilité n'est qu'apparente et que la préparation de ces composés est parfaitement réalisable quand on utilise le mode opératoire qu'il a préconisé dans le cas des éthers cycliques. En appliquant à ce procédé les modifications que nous avons décrites précédemment, la réaction est encore notablement facilitée et le rendement s'élève de beaucoup, de telle sorte que cette méthode de préparation peut être considérée dans beaucoup de cas comme

(1) Torrey et Zanetti. *Ann. Chem. Journ.*, t. 44, p. 391-431 (1910).
(2) A. Wahl. *Ann. Phys. et Chim.*, t. 23, p. 545 (1911).

plus simple et plus avantageuse que toutes les nombreuses synthèses, souvent fort élégantes, mais toujours très délicates et ne fournissant que des rendements assez médiocres, que l'on a proposées jusqu'à présent.

Butyrylacétate d'éthyle ou Hexanone-3-oate d'éthyle

$$CH_3—(CH_2)_2—CO—CH_2—COOC_2H_5$$

Proportions employées :

Butyrate d'éthyle, 116 gr. (1 mol.).
Acétate d'éthyle, 264 gr. (3 mol.).
Sodium, 70 gr. (3 at.).

Le sodium est distribué dans dix flacons, qui contiennent donc chacun un poids de métal égal à 7 gr. Ils sont vidés en trois fois, c'est-à-dire que le sodium est introduit dans l'appareil par charges de 2,3 gr. approximativement. Pour chaque charge on ajoute 8,8 gr. d'acétate au moyen d'une éprouvette graduée à cet effet.

La température du bain de paraffine est de 80°-90° au maximum, et la durée de l'opération d'une vingtaine d'heures environ.

On obtient ainsi après le traitement habituel une huile, qu'on soumet à la distillation fractionnée à la colonne. On rectifie d'abord à la pression ordinaire et sépare ce qui passe sous 100° et de 100-135°. Le résidu est distillé dans le vide. Après trois ou quatre tours de distillation, on sépare une fraction passant entre 84-88° sous 11 $^m/_m$, laquelle est constituée par de l'éther butyrylacétique pur, ainsi que le montre l'analyse.

Analyse. — 0gr,2135 de substance ont donné 0gr,4744 de CO_2 et 0gr,1741 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_8H_{14}O_3$
C %.....	60,60	60,76
H %.....	9,12	8,86

Rendement. — On obtient avec les proportions indiquées ci-dessus 30-35 gr. de butyrylacétate d'éthyle, et l'on régénère par rectification des premières portions environ 15-18 gr. d'éther butyrique. En en tenant compte le rendement est de 30-35 % de la matière première ou de 22-26 % de la théorie.

Propionylacétate d'éthyle ou Pentanone-3-oate d'éthyle.

$$CH_3—CH_2—CO—CH_2—COOC_2H_5$$

La préparation de cet éther β-cétonique se fait de la même manière que celle du butyrylacétate, mais elle est beaucoup plus longue, puisqu'il est très difficile de séparer par distillation l'éther propionylacétique de l'éther acétylacétique, lequel se forme en quantité considérable. On y arrive cependant après une dizaine de rectifications consécutives, au moyen d'une colonne Vigreux très puissante.

Le produit obtenu passe alors entre 75-78° sous 9 %.

Nous en avons vérifié la pureté par son analyse et l'avons caractérisé par son dérivé cuprique, qu'on obtient de la manière habituelle.

Sel de cuivre. — Le sel de cuivre brut, lavé à l'eau et séché dans le vide, fond à 142-143°. Après recristallisation dans l'éther anhydre additionné d'éther de pétrole, il forme de petits cristaux vert-clair possédant sensiblement le même point de fusion (144°).

Analyse de l'éther β-cétonique. — 0gr,2299 de substance ont donné 0gr,4901 de CO_2 et 0gr,1758 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_7H_{12}O_3$
C %	58,14	58,33
H %	8,55	8,33

Analyse du sel de cuivre. — I. Dosage électrolytique du cuivre : 0gr,7145 de substance ont donné 0gr,1304 de Cu.

II. 0gr,1605 de substance ont donné 0gr,2814 de CO_2 et 0gr,0911 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{14}H_{22}O_6Cu$
C %.....	47,82	48,06
H %.....	6,34	6,29
Cu %.....	18,25	18,19

Rendement. — Malgré tous les efforts faits en vue de l'améliorer, il est resté minime. La quantité maxima d'éther β-cétonique obtenue a été de 16 gr. environ, et celle du propionate récupérée de 17 gr., ce qui revient à un rendement de 19 % de la matière première ou de 13 % de la théorie.

Heptylylacétate d'éthyle ou Nonanone-3-oate d'éthyle

$$CH_3-(CH_2)_5-CO-CH_2-COOC_2H_5$$

Ce composé s'obtient avec un rendement bien supérieur à celui que l'on observe dans la préparation des deux éthers précédents. Le sodium réagissant sur l'heptylate d'éthyle avec une énergie toute particulière, il est nécessaire de diluer au préalable ce dernier avec une certaine quantité d'éther acétique ; l'addition espacée des doses de sodium et d'acétate produit alors une réaction énergique, mais régulière.

Le produit de condensation est soumis au traitement habituel, et l'huile résultante distillée dans le vide.

Il passe d'abord, de 60-100° sous 11 %, un mélange d'éthers heptylique et acétylacétique, puis on recueille une portion intermédiaire de 100-120°, enfin une troisième fraction distillant entre 120-135°. La première est traitée par la soude caustique, en vue de la récupération de l'heptylate non entré en réaction, les deuxième et troisième fractions sont rectifiées cinq à six fois à la colonne. On isole ainsi — outre une

faible quantité de mélange d'éthers heptylique et acétylacétique, qu'on joint à la première fraction — un liquide légèrement ambré distillant entre 123-126° sous 11 m/m, colorant en rouge le perchlorure de fer, qui constitue l'heptylylacétate d'éthyle pur.

Rendement. — En partant de :

158 gr. d'heptylate d'éthyle (1 mol.) ;
308 gr. d'acétate d'éthyle (3 1/2 mol.) ;
70 gr. de sodium (3 atomes),

on obtient 45-50 gr. d'éther β cétonique et on récupère environ 70 gr. de matière première.

Le rendement est par suite de 51-55 % du poids d'éther heptylique utilisé ou de 40-44 % de la théorie.

Analyse. — 0gr,1838 de substance ont donné 0gr,4453 de CO_2 et 0gr,1670 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{11}H_{20}O_3$
C %	66,07	66,00
H %	10,16	10,00

L'éther heptylylacétique a déjà été préparé par MM. Moureu et Delange, qui l'ont obtenu par hydratation de l'acide acétylénique correspondant et éthérification de ce dernier (1).

Isovalérylacétate d'éthyle ou Méthyl-5-hexanone-3-oate d'éthyle

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CH-CH_2-CO-CH_2-COOC_2H_5 \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$$

L'éther-sel dont nous nous sommes servi pour cette préparation était le valérate du commerce, c'est à-dire un mélange d'éther isovalérique avec une faible quantité de son isomère actif. Cet essai avait uniquement pour but de vérifier si la condensation de l'éther acétique avec un homologue ramifié est également possible.

(1) Moureu et Delange. *Bull. Soc. Chim.*, t. 29, p. 666 (1903).

Tandis que les butyrate et heptylate d'éthyle réagissent avec beaucoup d'énergie avec le sodium, l'isovalérate n'entre qu'assez péniblement en réaction, et on le trouve à la fin de l'opération en majeure partie inaltéré, le sodium ayant surtout réagi sur l'éther acétique. On isole cependant une faible quantité d'éther isovalérylacétique distillant entre 96-99° sous 14 %, que nous avons caractérisé par son analyse et ses sels de cuivre.

En partant de :

130 gr. d'isovalérate d'éthyle (1 mol.) ;
264 gr. d'acétate d'éthyle (3 mol.) ;
58 gr. de sodium (2 1/2 at.),

on obtient environ 15-16 gr. d'éther β cétonique et on régénère près de 100 gr. d'isovalérate d'éthyle.

Analyse. — 0gr,2540 de substance ont donné 0gr,5856 de CO_2 et 0gr,2137 de H_2O.

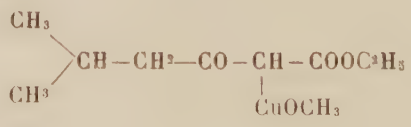
	Trouvé	Calculé pour $C_9H_{16}O_3$
C %.....	62,88	62,79
H %.....	9,41	9,30

Sels de cuivre. — Le sel de cuivre normal $(C_9H_{15}O_3)_2Cu$ obtenu comme celui de l'éther propionylacétique constitue après recristallisation dans l'alcool des cristaux vert-clair fondant à 122°.

Analyse. — Dosage électrolytique du cuivre : 0gr,7215 de substance ont donné 0gr,1135 de Cu.

	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{30}O_6Cu$
Cu %.....	15,73	15,68

En traitant ce dérivé par l'alcool méthylique bouillant on isole un nouveau composé cuprique qui se dépose par refroidissement de sa solution dans l'alcool méthylique en petits cristaux bleu-indigo fondant à 106-107° et possédant la formule suivante :



Analyse. — Dosage électrolytique du cuivre : 0gr,4676 de substance ont donné 0gr,1128 de Cu.

	Trouvé	Calculé pour $C_{10}H_{18}O_4Cu$
Cu %	24,12	23,95

CHAPITRE II.

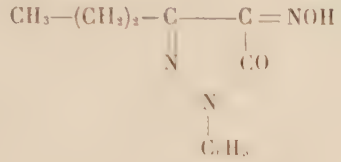
L'étude des éthers α-β dicétoniques connus jusqu'à présent, c'est-à-dire de l'acétylglyoxylate et du benzoylglyoxylate d'éthyle, ayant montré que dans de nombreux cas leurs dérivés — en particulier ceux prenant naissance dans l'action de l'hydroxylamine, la phénylhydrazine, etc., sur l'éther dicétonique — étaient identiques à des composés obtenus à partir des éthers β-cétoniques primitifs, tels que les produits de nitrosation et de diazotation de ces derniers, nous avons pensé que pour faciliter l'identification ultérieure des combinaisons dérivant des acylglyoxylates, il convenait d'isoler au préalable les produits se rattachant aux éthers β-cétoniques et qui, selon toute prévision, devaient être identiques avec les premiers.

Les composés, que nous avons ainsi préparés, dérivent en majeure partie de l'éther butyrylacétique, quelques-uns aussi de l'heptylylacétate d'éthyle ; de plus, ce dernier n'ayant guère été caractérisé jusqu'à ce jour que par son dérivé cuprique et sa pyrazolone, nous en avons complété l'étude et isolé les divers dérivés qu'il donne en réagissant avec la phénylhydrazine.

En ce qui concerne les propionyl-et isovalérylacétates d'éthyle, nous n'avons pas effectué d'essais de ce genre sur ces corps, le premier ne s'obtenant qu'avec de grandes difficultés et le second étant préparé à partir de l'isovalérate ordinaire du commerce et par suite sans doute constitué par un mélange.

I. — Dérivés du butyrylacétate d'éthyle.

Phényl-1-propyl-3-isonitroso-4-pyrazolone-5



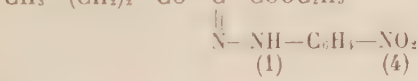
La nitrosation — par le procédé de Wolff — du butyrylacétate ne fournit qu'un produit huileux incristallisable et indistillable. En traitant cette huile par la quantité calculée de phénylhydrazine en milieu acéto-alcoolique et à chaud, on obtient après addition d'eau un précipité brun qu'on débarrasse des traces d'huile qu'il contient en l'exposant pendant un certain temps sur de la porcelaine poreuse. Il cristallise — d'ailleurs assez mal — de sa solution éthérée anhydre additionnée d'éther de pétrole sous forme d'aiguilles groupées en étoile et fondant à 128°.

Analyse. — I. 0gr,2250 de substance ont dégagé 36cc de N mesuré à t° = 14° sous Ho = 745mm,3.

II. 0gr,2138 de substance ont donné 0gr,1114 de H_2O et 0gr,4906 de CO_2.

	Trouvé	Calculé pour $C_{12}H_{13}N_3O_2$
C %	62,58	62,34
H %	5,82	5,62
N %	18,36	18,18

Paranitrobenzène-azo-butyrylacétate d'éthyle



Ce composé s'obtient en dissolvant 3,2 gr. d'éther β-cétonique dans l'alcool et ajoutant à la solution 3,8 gr. de sel de sodium de la paranitrophénylnitrosamine. On refroidit dans la glace et met le diazoïque en liberté par de l'acide acétique

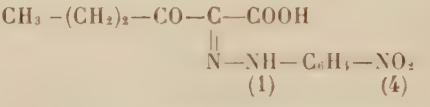
étendu d'eau. Le paranitrobenzèneazobutyrylacétate d'éthyle se dépose presque aussitôt. On le fait recristalliser une première fois dans l'alcool, d'où il précipite en formant un feutrage de fines aiguilles jaunes fondant à 101°. Pour l'avoir en cristaux plus gros on le dissout dans un mélange de tetrachlorure de carbone et d'éther anhydre, filtre et ajoute de l'éther de pétrole 60 80°.

Analyse. — I. 0gr,1222 de substance ont dégagé 15cc,4 de N mesuré à t° = 20°,5 sous Ho = 745mm,1.

II. — 0gr,3005 de substance ont donné 0gr,1520 de H_2O et et 0gr,6002 de CO_2.

	Trouvé	Calculé pour $C_{15}H_{17}N_3O_5$
C %.....	54,47	54,72
H %.....	5,65	5,53
N %.....	14,02	13,68

Acide paranitrobenzène-azo-butyrylacétique

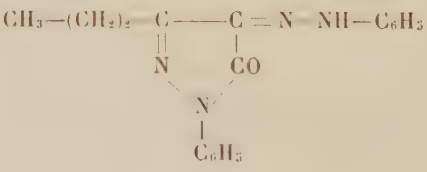


On dissout 3,1 gr. du composé précédent dans de la soude alcoolique à 20 % en excès, laisse quelques heures en contact et neutralise ensuite par HCl étendu. Le précipité jaune recristallisé dans l'alcool se dépose en cristaux jaunes fondant à 164°.

Analyse. — 0gr,1700 ont dégagé 22cc,8 de N mesuré à t° = 16° sous Ho = 745mm,1.

	Trouvé	Calculé pour $C_{12}H_{13}N_3O_5$
N %.....	15,25	15,05

Phényl-1-propyl-3-benzène-azo-4-pyrazolone-5



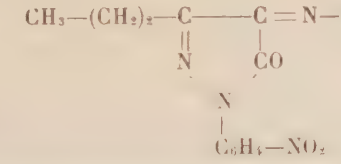
On diazote 9,3 gr. d'aniline en les dissolvant dans 30 cc. d'acide chlorhydrique concentré et 40 cc. d'eau et en ajoutant à 0° une solution aqueuse de 7 gr. de nitrite de soude. La solution de chlorure de diazobenzène est versée peu à peu et à froid dans celle de 17 gr. d'éther β-cétonique et 40 gr. d'acétate de soude dans l'alcool étendu. Le benzèneazobutyrylacétate se dépose peu à peu sous forme d'une huile colorée, qui ne cristallise pas. Si on la traite en solution acétique glaciale et à la température d'ébullition du dissolvant par une molécule de phénylhydrazine, il se forme immédiatement en quantité théorique la phénylhydrazopyrazolone, qu'on peut avoir en belles aiguilles orangé par recristallisation dans l'acide acétique étendu. Elles fondent à 133-134°.

Analyse. — I. 0gr,1650 de substance ont dégagé 27cc,8 de N mesuré à t° = 17° sous Ho = 719mm,9.

II. 0gr,2015 de substance ont donné 0gr,1074 de H_2O et 0gr,5201 de CO_2.

	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{18}N_4O$
C %	70,40	70,59
H %	5,96	5,88
N %	18,41	18,30

Paranitrophényl-1-propyl-3-benzène-azo-4-pyrazolone-5

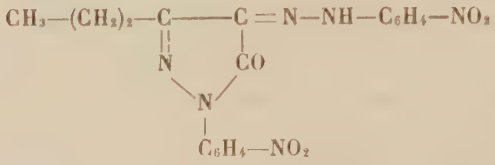


On l'obtient comme le composé précédent en substituant à la phénylhydrazine son dérivé paranitré. Recristallisée dans l'acide acétique étendu elle forme des aiguilles jaune d'or fondant à 209-210°.

Analyse. — 0gr,2051 de substance ont dégagé 36cc de N mesuré à t° = 14° sous Ho 744mm,8.

	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{17}N_5O_4$
N %	20,14	19,94

Paranitrophényl-1-propyl-3-paranitrobenzène-azo-4-pyrazolone-5

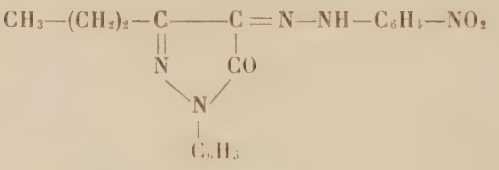


Se forme en faisant réagir la paranitrophénylhydrazine sur l'azoïque dissous dans l'acide acétique bouillant. Par recristallisation dans l'acide acétique étendu on obtient des aiguilles orangé fondant à 243-244°.

Analyse. — 0gr,1999 de substance ont dégagé 36cc,8 de N mesuré à t° = 16° sous Ho = 752mm,1.

	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{16}N_6O_5$
N %.....	21,13	21,21

Phényl-1-propyl-3-paranitrobenzène-azo-4-pyrazolone-5

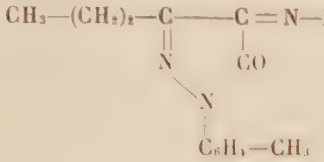


Sa préparation est analogue à celle des corps précédents. Après recristallisation dans l'acide acétique étendu elle constitue de belles aiguilles rouges à reflets bleuâtres. PF : 194°.

Analyse. — 0gr,2180 de substance ont dégagé 38cc de N mesuré à t° = 14° sous Ho = 745mm,1.

	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{17}N_5O_3$
N %.....	20,00	19,94

Tolyl-1-propyl-3-paranitrobenzène-azo-4-pyrazolone-5



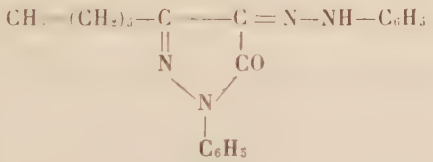
S'obtient comme les autres pyrazolones. Le produit cristallisé dans l'acide acétique étendu forme des aiguilles orangé fondant à 152°.

Analyse. — 0gr.2169 de substance ont dégagé 36cc,9 de N mesuré à t° = 14° sous Ho = 737 m/m,2.

	Trouvé	Calculé pour $C_{19}H_{19}N_5O_3$
N %	19,30	19,18

II. — Dérivés de l'heptylylacétate d'éthyle

Phényl-1-hexyl-3-benzène-azo-4-pyrazolone-5

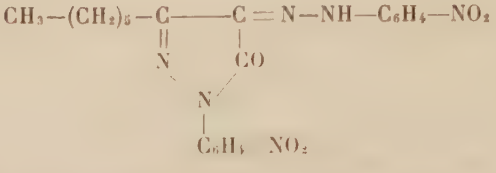


La formation de ce composé s'effectue comme celle du dérivé correspondant de l'éther butyrylacétique. Après recristallisation dans l'acide acétique étendu, la pyrazolone se présente sous forme de fines aiguilles jaune-orangé fondant à 100-101°.

Analyse. — 0gr.2095 de substance ont dégagé 29cc,8 de N mesuré à t° = 15°,5 sous Ho = 730 m/m,1.

	Trouvé	Calculé pour $C_{21}H_{24}N_{10}$
N %	15,88	16,09

Paranitrophényl-1-hexyl-3-paranitrobenzène-azo-4-pyrazolone-5

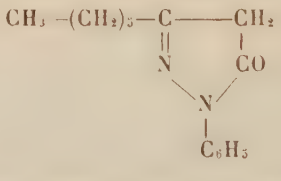


Tandis que le paranitrobenzèneazobutyrylacétate d'éthyle constitue un composé solide, le dérivé correspondant de l'éther heptylylacétique ne cristallise plus. Soumis à l'action de la paranitrophénylhydrazine dans les conditions habituelles il fournit la pyrazolone, laquelle se dépose de sa solution acétique légèrement étendue en aiguilles orangé fondant à 192°.

Analyse. — 0gr,1480 de substance ont dégagé 24cc,5 de N mesuré à t° = 16°,5 sous Ho = 744mm,9.

	Trouvé	Calculé pour $C_{21}H_{22}N_6O_5$
N %.....	18,78	19,18

Phényl-1-hexyl-3-pyrazolone



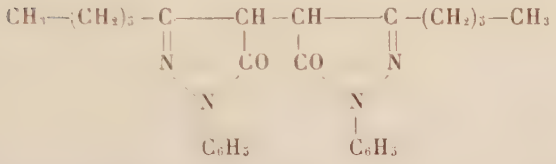
On chauffe pendant quelques instants 2 gr. d'éther β-cétonique (1 mol.) avec 1,1 gr. de phénylhydrazine (1 mol.) en solution acétique. Le produit précipite par faible addition d'eau, est essoré et recristallisé dans l'alcool légèrement étendu. Il forme alors des paillettes presque blanches fondant à 83-84°.

Analyse. — I, 0gr,1930 de substance ont dégagé 19cc,5 de N mesuré à t° = 15° sous Ho = 748mm,7.

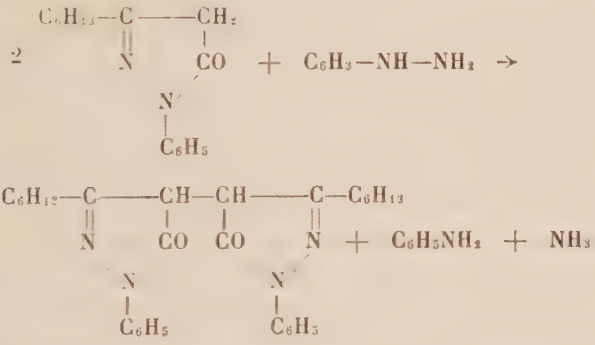
II. 0gr,2111 de substance ont donné 0gr,5694 de CO_2 et 0gr,1565 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{15}H_{20}ON_2$
C %	73,56	73,77
H %	8,29	8,19
N %	11,60	11,48

Phényl-1-hexyl-3-bis-pyrazolone



Ce composé se forme par oxydation de la pyrazolone précédente au moyen de la phénylhydrazine, laquelle réagit à chaud de la façon suivante :



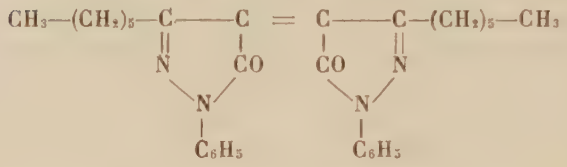
Il est inutile de préparer spécialement l'hexylphénylpyrazolone ; on chauffe lentement dans un ballon à feu nu l'éther β-cétonique avec un excès, soit deux à trois molécules de phénylhydrazine pour une d'éther heptylylacétique jusqu'à ce qu'une prise d'essai se prenne en masse par refroidissement. Le produit obtenu est très coloré, on l'extrait au Soxhlet par de l'éther, qui enlève la faible quantité de pyrazolone

simple formée. Après décoloration complète, on fait recristalliser dans l'acide acétique étendu. Poudre cristalline blanche fondant vers 276-278° en se décomposant.

Analyse. — 0gr,2040 de substance ont dégagé 19cc,9 de N mesuré à t° = 15° sous Ho = 753 m/m,7.

	Trouvé	Calculé pour $C_{30}H_{38}O_2N_4$
N %.....	11,27	11,52

Bleu de phényl-1-hexyl-3-pyrazol



Pour préparer ce colorant nous avons opéré suivant le procédé indiqué par Knorr pour le bleu de pyrazol dérivé de l'éther acétylacétique.

On dissout le bispyrazolone dans la soude caustique étendue et on y ajoute une solution concentrée de nitrite de soude. Le mélange est ensuite versé dans de l'acide sulfurique étendu et froid. Le colorant se précipite aussitôt sous forme de volumineux flocons bleu-noir, qu'on isole par essorage. Purifié par recristallisation dans l'acétate d'éthyle additionné d'une faible quantité d'alcool, il se présente sous forme de fines aiguilles bleu-noir fondant à 145°.

Analyse. — I. 0gr,1112 de substance ont dégagé 11cc,3 de N mesuré à t° = 15° sous Ho = 753 m/m,7.

II. 0gr,1920 de substance ont donné 0gr,1335 de H_2O et 0gr,5225 de CO_2.

	Trouvé	Calculé pour $C_{30}H_{36}O_2N_4$
C %.....	74,22	74,38
H %.....	7,77	7,43
N %.....	11,74	11,57

CHAPITRE III.

PRÉPARATION DES ÉTHERS α-β-DICÉTONIQUES

La préparation des divers éthers α-β-dicétoniques, dont nous avons fait l'étude, s'effectue d'une manière analogue à celle des acetyl et benzoylglyoxylate d'éthyle, qui a été décrite en détail il y a quelques années (1). Elle consiste à traiter la solution de l'éther β-cétonique dans un mélange d'oxyde d'éthyle anhydre et d'anhydride acétique par les gaz nitreux jusqu'à saturation et à extraire, par distillation fractionnée du produit de la réaction, l'éther dicétonique formé. La réaction prend la même allure que dans les cas déjà étudiés, c'est à-dire que la température de la solution s'élève peu à peu jusqu'au point d'ébullition du dissolvant en même temps qu'il se produit un abondant dégagement gazeux. On peut considérer l'opération comme terminée quand ces phénomènes cessent de se produire. L'apparition de ces derniers constitue l'indice le plus certain sur la réussite de l'essai, il est rare que l'on trouve une quantité même minime d'éther dicétonique lors du traitement ultérieur, lorsque l'un ou l'autre de ces phénomènes a fait défaut. Dans ce cas il devient impossible de distiller le produit de la réaction, lequel se décompose ultérieurement et la plupart du temps avec grande violence.

D'une manière générale, le mode opératoire suivi par nous ne diffère guère de celui ayant servi à MM. Bouveault et

(1) Bouveault et Wahl. *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 475 (1905) et Wahl. *Bull. Soc. Chim.*, t. 1, p. 462 (1907).

Wahl pour la préparation de l'éther dicétobutyrique (1). La seule modification apportée consiste dans la façon d'obtenir les vapeurs nitreuses. Nous avons fait réagir pour cela les cristaux de chambres de plomb, c'est-à-dire le sulfate acide de nitrosyle sur le nitrite de sodium pulvérisé, ce qui donne naissance à la réaction suivante :

$$SO_2\begin{matrix}\diagup ONO \\ \diagdown OH\end{matrix} + NaNO_2 = NaHSO_4 + N_2O_3$$

On mélange les deux corps dans un ballon et agite vigoureusement de temps en temps. Quand le dégagement de vapeurs rouges devient insuffisant, on fait couler peu à peu de l'acide sulfurique concentré sur le mélange. Il se produit alors de nouvelles quantités d'anhydride azoteux, et l'on arrive ainsi par des additions espacées, d'acide, à épuiser complètement le nitrite. Au ballon générateur de gaz nitreux fait suite une série de colonnes à ponce phosphorique, dans lesquelles les gaz se dessèchent avant d'arriver au ballon à réaction. Il est bon de faire précéder celui-ci d'un robinet à trois voies, qui permet de le mettre hors circuit, quand on introduit de l'acide sulfurique dans le ballon à nitrite ; à ce moment il se produit fréquemment des absorptions et sans la précaution prise, la solution éthérée d'éther β cétonique à traiter viendrait noyer les tubes à anhydride phosphorique.

Nous avons divisé ce chapitre en deux parties, la première se rapporte aux éthers dicétoniques cycliques, la seconde aux produits aliphatiques.

I. — Ethers cycliques.

A. — Éthers benzoylglyoxyliques.

Les benzoylacétates étant de tous les éthers β-cétoniques les plus faciles à préparer, nous avons effectué sur eux quelques essais ayant pour but de déterminer dans quelles

(1) *Loc. cit.*

conditions on pouvait arriver aux rendements les plus favorables en éther acylglyoxylique. Comme le benzoylglyoxylate d'éthyle a déjà été décrit, nous avons effectué ces recherches sur les éthers méthylique, propylique et isobutylique, ceci nous permettant, tout en faisant l'étude des diverses circonstances, qui influent sur la marche de la réaction, de préparer ainsi trois nouveaux éthers benzoylglyoxyliques encore inconnus jusqu'à présent.

L'action des vapeurs nitreuses sur l'éther β-cétonique a été étudiée à différentes températures et au sein de dissolvants également différents ; de plus nous avons essayé de nous rendre compte quelles étaient l'influence de l'anhydride acétique et la durée de l'opération sur le rendement. Ces expériences nous ont fourni les résultats suivants :

Influence de la température. — Si on opère la saturation par les gaz nitreux de la solution éthérée de benzoylacétate, additionné ou non d'anhydride acétique, à basse température en refroidissant dans un mélange réfrigérant, la réaction n'a pas lieu et il ne semble pas se produire d'éther dicétonique ; en essayant de distiller le produit de la réaction, on retrouve une partie de l'éther β-cétonique inaltérée, tandis que le résidu se décompose entièrement.

Influence des dissolvants. — Elle est sans doute corrélative de la précédente. Dans l'éther anhydre, la réaction se poursuit comme dans les cas déjà décrits, si on laisse la température s'élever jusqu'au point d'ébullition du solvant, (35°) et le rendement obtenu pour le benzoylglyoxylate d'éthyle est de 50-55 % du poids de matière première utilisée. Pensant que la température d'ébullition de l'éther était peut-être insuffisante, nous nous sommes adressé à un liquide bouillant plus haut, par exemple le benzène. La réaction est alors beaucoup plus vive et la température croît jusqu'à amener l'ébullition du solvant, mais le rendement est plus bas et le produit pénible à distiller.

Dans les deux cas, l'opération s'effectuait en présence d'anhydride acétique. Si l'on supprime ce corps, on n'observe pas de changements notables, c'est-à dire que le rendement

reste sensiblement le même, ceci n'étant toutefois vrai que pour le benzoylglyoxylate d'éthyle. Si l'on essaye de préparer ainsi le dérivé méthylique ou l'anisoylglyoxylate de méthyle, la quantité d'éther $\alpha\beta$-dicétonique formée est des plus variables, elle approche dans certains cas de la normale, pour être faible ou même nulle dans d'autres, et les nombres relatifs au rendement n'offrent plus aucune constance. Il en est de même, si l'on augmente la quantité d'anhydride au-dessus d'une certaine limite. D'une manière générale, il est bon d'en utiliser une quantité correspondant à une molécule par molécule d'éther β-cétonique mis en œuvre, la réaction est alors régulière et la quantité d'éther acylglyoxylique trouvée, relativement constante.

En série acyclique, l'anhydride acétique est indispensable ; en l'absence de ce corps la réaction s'oriente tout différemment.

Influence de la durée. — Les éthers α-β-dicétoniques bouillant tous à une température, qui est égale ou seulement peu supérieure à celle des éthers β-cétoniques, dont ils dérivent, il est important que la réaction soit menée à fond, car on ne pourrait séparer l'éther dicétonique de la matière première inaltérée qu'avec beaucoup de difficultés. Cependant il ne convient pas d'autre part de faire durer l'opération trop longtemps, et ici encore il y a lieu de se tenir entre certaines limites. En partant d'environ 30 gr. d'éther β-cétonique, la saturation par les vapeurs nitreuses doit être terminée avec un bon courant gazeux en deux à trois heures au plus ; on laisse en contact une douzaine d'heures, puis on procède à la distillation du produit de la réaction. Si l'on prolonge au delà la durée de contact, cela entraîne toujours une diminution assez sensible dans la quantité d'éther dicétonique trouvée.

Influence de la composition des vapeurs nitreuses. — Les résultats varient suivant la méthode servant à la préparation des vapeurs nitreuses. Cela tient sans doute à la composition des gaz qui diffère avec leur mode d'obtention. On atteint des rendements très satisfaisants en

utilisant le procédé décrit au début de ce chapitre, et il est même indispensable de le suivre très rigoureusement quand on veut obtenir de l'anisoylglyoxylate de méthyle, dont la préparation présente le plus de difficultés.

Si ces recherches ne nous ont pas permis d'améliorer les rendements et de dépasser les moyennes déjà observées pour le benzoylglyoxylate d'éthyle, elles nous ont cependant montré, quelles étaient les conditions indispensables pour l'obtention d'autres composés dicétoniques plus difficiles à préparer que ce corps, par exemple l'éther méthylique et en particulier le paraméthoxybenzoylglyoxylate de méthyle. Enfin, il nous faut ajouter qu'il ressort d'une façon très nette des expériences effectuées que l'on obtient une quantité d'autant plus grande d'éther dicétonique que la fonction éther-sel de l'éther β-cétonique est plus élevée. Ainsi, en se conformant aux prescriptions indiquées ci dessus, le benzoylacétate de méthyle ne fournit guère plus de 45-50 % de son poids d'éther dicétonique correspondant, tandis que l'homologue éthylique en donne 50-55 %, l'homologue propylique 55 60 % et l'isobutylique 60-62 %.

Benzoylglyoxylate de méthyle

$$C_6H_5—CO—CO—COOCH_3$$

La distillation du produit de la réaction des gaz nitreux sur la solution éthérée et acétique anhydre du benzoylacétate de méthyle fournit le dérivé acylglyoxylique souillé d'une assez forte quantité d'acide benzoïque, qu'on élimine par lavages avec une solution de bicarbonate de potasse. Rectifié dans le vide à la colonne, l'éther dicétonique passe alors entre 146-149° sous 12 $\frac{m}{m}$ sans décomposition.

C'est un liquide mobile, jaune-orangé, plus lourd que l'eau, réduisant la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal.

Il se dissout en toutes proportions dans les dissolvants organiques et réagit énergiquement avec l'alcool et l'eau.

Analyse. — 0gr,1592 de substance ont donné 0gr,3660 de CO_2 et 0gr,0601 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{10}H_8O_4$
C %	62,70	62,50
H %	4,22	4,16

Densité

Poids du liquide remplissant le pycnomètre à 0°...	1gr,4490
Poids du même volume d'eau à 0°.....	1gr,1750

$D_0 = 1,233$

Poids moléculaire dans l'acide acétique

	I	II
Poids d'acide acétique	19gr,64	19gr,64
Poids de substance	0gr,4223	0gr,8913
Abaissement observé	0°,22	0°,46
Poids moléculaire trouvé	381	384
Poids moléculaire calculé.....	192	192

Poids moléculaire dans le benzène

	I	II
Poids de benzène.....	17gr,77	17gr,77
Poids de substance	0gr,3722	0gr,7990
Abaissement observé	0°,47	1°,03
Poids moléculaire trouvé	218	213
Poids moléculaire calculé.....	192	192

On voit que le poids moléculaire trouvé au sein de l'acide acétique est double.

Hydrate.

La combinaison que forme le benzoylglyoxylate de méthyle avec l'alcool ne cristallise pas, mais l'hydrate peut facilement être obtenu à l'état solide en laissant l'éther dicétonique pendant quelque temps en contact avec l'humidité atmosphérique. Dans ces conditions le produit se décolore rapidement et ne tarde pas à se concréter en une masse cristalline blanche. On l'essore et fait recristalliser dans l'éther anhydre par addition d'éther de pétrole.

L'hydrate se dépose sous forme d'aiguilles nacrées groupées en étoiles. Elles sont insolubles dans l'eau et fondent à 65° en donnant un liquide jaune. L'action du vide leur faisant également perdre leur eau de constitution, on ne peut les dessécher que dans l'air sec sur l'acide sulfurique. Elles répondent à la formule

$$C_6H_5—CO—CO—COOCH_3 + H_2O$$

Analyse. — 0gr,2200 de substance ont donné 0gr,4625 de CO_2 et 0gr,0977 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{10}H_{10}O_5$
C %	57,33	57,14
H %	4,96	4,76

Benzoylglyoxylate de propyle

$$C_6H_5—CO—CO—COO—CH_2—CH_2—CH_3$$

Ce composé s'obtient plus facilement que son homologue inférieur méthylique et le rendement est plus élevé. Il bout sans décomposition à 155-158° sous 12 %. et présente les mêmes propriétés physiques que l'éther précédent.

Analyse. — 0gr,2669 de substance ont donné 0gr,6388 de CO_2 et 0gr,1321 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{12}H_{12}O_4$
C %	65,27	65,45
H %	5,53	5,45

Son hydrate ne cristallise pas, ce qui est assez curieux, puisque le dérivé correspondant de l'éther isobutylique est solide.

Densité

Poids du liquide remplissant le pycnomètre à 0°... 1gr,3630
Poids du même volume d'eau à 0°..... 1gr,1750

$$Do = 1,159$$

Benzoylglyoxylate d'isobutyle

$$C_6H_5—CO—CO—COO—CH_2—CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Le benzoylglyoxylate isobutylique constitue un liquide jaune-orangé, mobile, de propriétés réductrices, distillant sans décomposition à 161-164° sous 12 %, de densité supérieure à celle de l'eau. Il se dissout dans les mêmes solvants que les autres éthers dicétoniques.

Analyse. — 0gr,2013 de substance ont donné 0gr,4910 de CO^2 et 0gr,1123 de H^2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{13}H_{14}O_4$
C %	66,52	66,66
H %	6,24	5,98

Densité

Poids du liquide remplissant le pycnomètre à 0°... 1gr,3216
Poids du même volume d'eau à 0°..... 1gr,1750

$$D_0 = 1,124$$

Hydrate.

Est solide et se forme encore plus facilement que celui de l'éther méthylique par simple exposition à l'air humide.

Recristallisé dans l'éther anhydre additionné d'éther de pétrole, il constitue de longues aiguilles transparentes, insolubles dans l'eau, fondant à 62 63°.

Analyse. — 0gr,1725 de substance ont donné 0gr,3903 de CO^2 et 0gr,1022 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{13}H_{16}O_5$
C %	61,71	61,90
H %	6,62	6,34

Sa formule sera donc :

$$C_6H_5—CO—CO—COOC_4H_9 + H_2O$$

B. — Ethers méthoxybenzoylglyoxyliques.

Si les éthers benzoylacétiques sont facilement transformés en dérivés acylglyoxyliques correspondants, il n'en est

plus de même des éthers benzoylacétiques substitués par un reste OCH_3.

Essai de préparation de l'ortho-méthoxybenzoylglyoxylate de méthyle.

Lorsqu'on dirige un courant de vapeurs nitreuses, dans la solution éthérée anhydre — additionnée ou non d'anhydride acétique — de l'éther ortho-méthoxybenzoylacétique, on constate que les gaz sont absorbés, mais que les caractères habituels de la réaction, l'échauffement et le dégagement gazeux, font complètement défaut.

Si l'on cherche ensuite à distiller le produit de la réaction, celui-ci se décompose brusquement en provoquant une explosion parfois très violente.

Pendant le traitement par les gaz nitreux de la solution de l'orthométhoxybenzoylacétate, il se forme parfois une faible quantité d'un précipité blanc, qu'on réussit à isoler sous forme d'une poudre cristalline blanche, fondant en se décomposant vers 141-142°. Elle est insoluble dans tous les dissolvants, sauf l'alcool, qui la dissout peu à peu à l'ébullition, mais non sans l'altérer, car elle ne précipite plus par refroidissement. Les alcalis la dissolvent également en donnant une solution jaune d'où les acides ne précipitent qu'un corps résineux. Le produit lavé à l'éther anhydre et chaud, a donné à l'analyse les nombres suivants :

Analyse. — I. $0^{gr},2296$ de substance ont donné $0^{gr},4730$ de CO_2 et $0^{gr},1034$ de H_2O.

II. $0^{gr},1757$ de substance ont donné $0^{gr},3599$ de CO_2 et $0^{gr},0811$ de H_2O.

III. $0^{gr},2083$ de substance ont dégagé $11^{cc},2$ de N mesuré à $t^o = 20^o$ sous $Ho = 746^{m/m},9$.

IV. $0^{gr},1975$ de substance ont dégagé $10^{cc},8$ de N mesuré à $t^o = 18^o$ sous $Ho = 746^{m/m},3$.

	I	II
C %.....	56,18	55,86
H %.....	5,03	5,16
N %.....	6,00	6,17

Ces résultats concordent assez bien avec la composition de l'isonitroso-ortho-méthoxybenzoylacétate de méthyle,

$$CH_3O\ C_6H_4\ CO{-}C\ COOCH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad NOH$$

qui exige :

C %	55,69
H %	4,64
N %	5,91

mais dont il se distingue nettement par son insolubilité.

Cette propriété permet, par contre, de supposer que l'on a affaire à un composé bisnitrosé du type

$$\begin{array}{l} R{-}CO{-}CH{-}COOR_1 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad N{-}O \\ \qquad\quad |\ \ | \\ \qquad\quad N{-}O \\ \qquad\quad | \\ R{-}CO{-}CH{-}COOR_1 \end{array}$$

isomère au dérivé isonitrosé.

Des produits de ce genre ont d'ailleurs déjà été obtenus par MM. Wieland et Bloch (1) dans l'action des gaz nitreux sur les β-dicétones cycliques. Il ne serait pas surprenant que certains éthers β-cétoniques appartenant à la série aromatique réagissent de la même manière avec les vapeurs nitreuses.

Paraméthoxybenzoylglyoxylate de méthyle

$$\underset{(1)}{CH_3{-}C_6H_4{-}}CO{-}CO{-}\underset{(4)}{COOCH_3}$$

L'éther dicétonique est extrait par une première distillation du produit de la réaction à l'état impur et mélangé à beaucoup d'acide anisique. Ce dernier est enlevé par un traitement au bicarbonate de potasse, la solution éthérée restante, lavée soigneusement à l'eau, est séchée sur du sulfate de soude anhydre, concentrée au bain-marie et rectifiée dans le vide. On isole de cette manière, et avec un rendement d'environ 40 % du poids de la matière première, le

(1) Wieland et Bloch. *Ber.*, t. 37, p. 1525 (1904). Voir aussi : Baeyer. *Ber.*, t. 28, p. 641 (1895) et t. 29, p. 1.078 (1896) ; Dieckmann. *Ber.*, t. 33, p. 581 (1900).

paraméthoxybenzoylglyoxylate de méthyle, qui distille entre 187-195° sous 10 % avec une légère décomposition.

Le produit obtenu n'est pas absolument pur et contient encore une très faible quantité d'acide anisique dû à une légère saponification de l'éther dicétonique par l'eau mise en liberté, lors de la déshydratation de l'hydrate. On ne peut cependant s'en débarrasser par une nouvelle distillation ; en refroidissant le produit, les flocons d'acide anisique viennent surnager, et il suffit alors de décanter la partie supérieure, pour avoir un produit donnant à l'analyse des nombres suffisamment approchés.

Analyse. — 0gr,2080 de substance ont donné 0gr,4475 de CO_2 et 0gr,0892 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{11}H_{10}O_5$
C %	58,68	59,46
H %	4,79	4,50

Le paraméthoxybenzoylglyoxylate de méthyle ainsi obtenu est un liquide mobile, jaune d'or, à odeur aromatique, doué de propriétés réductrices, insoluble dans l'eau, miscible sans altération avec les divers solvants organiques, sauf l'alcool, avec lequel il se combine. Il est très avide d'eau et réagit sur ce corps avec énergie ; ainsi quand on en incorpore une petite quantité à de l'éther dicétonique fraîchement distillé, la formation d'hydrate dégage une telle quantité de chaleur que la température du mélange s'élève au voisinage de 100°.

Hydrate.

Se produit également en laissant l'éther acylglyoxylique absorber l'humidité atmosphérique.

Recristallisé dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole, il se dépose en fines aiguilles blanches, qui séchées à l'air sec, fondent à 109-110°.

Analyse. — 0gr,2040 de substance ont donné 0gr,4107 de CO_2 et 0gr,0928 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{11}H_{12}O_6$
C %.....	54,91	55,00
H %.....	5,08	5,00

Ces nombres assignent au produit la composition d'un hydrate à une molécule d'eau :

$$\underset{(1)}{CH_3O—C_6H_4}—\underset{(4)}{CO}—CO—COOCH_3 + H_2O$$

C. — Essai de préparation du pyromucylglyoxylate d'éthyle.

Pas plus que l'éther ortho-méthoxybenzoylglyoxylique, ce composé ne semble pouvoir être obtenu par la méthode aux vapeurs nitreuses. Malgré de nombreux essais nous n'avons jamais pu extraire un composé quelconque du produit de la réaction, qui se décompose, ici aussi, très brutalement, et l'on ne retrouve dans le ballon, dans le cas où la décomposition n'est pas allée jusqu'à l'explosion, qu'un résidu bitumineux, dont on ne peut plus rien tirer. Etant donnée l'altérabilité du noyau furfuranique, ce résultat n'est pas particulièrement surprenant.

II. — Ethers aliphatiques.

Propionylglyoxylate d'éthyle ou Pentanedione-2-3-oate d'éthyle

$$CH_3—CH_2—CO—CO—COOC_2H_5$$

On dissout 30 gr. de propionylacétate d'éthyle dans un mélange de 200 gr. d'éther anhydre et 30 gr. d'anhydride acétique et soumet la solution à l'action du réactif nitreux. La saturation complète étant atteinte, on abandonne au

repos pendant une douzaine d'heures, puis on élimine l'oxyde d'éthyle au bain-marie. Le résidu est soumis à la distillation dans le vide. Il passe d'abord de l'acide acétique, puis une portion jaune, bouillant entre 70-100° sous 11 %, contenant l'éther dicétonique ; le manomètre indique ensuite une décomposition allant en s'accentuant, et il reste finalement dans le ballon un résidu très coloré, plus ou moins important, qu'on ne peut distiller sans décomposition.

La portion 70-100° est rectifiée deux ou trois fois à la colonne, on isole ainsi 15-17 gr d'éther propionylglyoxylique pur, ce qui équivaut à un rendement de 50-55 % du poids de matière première mise en œuvre ou de 45-51 % de la théorie.

Le propionylglyoxylate d'éthyle est un liquide jaune-orangé, mobile, d'odeur butyrique, bouillant sans décomposition à 77-80° sous 10 %.

Analyse. — 0gr,1233 de substance ont donné 0gr,2414 de CO_2 et 0gr,0705 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_7H_{10}O_4$
C %	53,39	53,16
H %	6,39	6,32

Il est miscible avec les divers dissolvants organiques sans entrer en réaction avec eux, si l'on en excepte l'alcool, dans lequel il se dissout en se décolorant et en dégageant beaucoup de chaleur : la combinaison ne cristallise pas. Il réduit instantanément le nitrate d'argent ammoniacal ainsi que la liqueur de Fehling. L'éther propionylglyoxylique est plus dense que l'eau ; comme l'acétylglyoxylate il s'y combine, mais l'hydrate formé ne peut être obtenu à l'état cristallisé. L'eau dissout une faible quantité de ce dernier.

Densité

Poids du liquide remplissant le pycnomètre à 0° ...	1gr,3427
Poids du même volume d'eau à 0°	1gr,1750

$D_0 = 1,142$

Butyrylglyoxylate d'éthyle ou Hexanedione-2-3-oate d'éthyle

$CH_3—(CH_2)_2—CO—CO—COOC_2H_5$

Cet éther, dont la formation a déjà été signalée par M. Wahl (1), s'obtient de la même manière que son homologue inférieur et avec d'aussi bons rendements. En partant de 30 gr. de butyrylacétate d'éthyle dissous dans son poids d'anhydride acétique et environ 200 gr. d'éther anhydre, on obtient 15-17 gr .d'éther dicétonique rectifié et pur.

Il constitue un liquide mobile, orangé, bouillant sans décomposition à 83-86° sous 10 mm et possédant une odeur caractéristique de beurre frais. Ses propriétés sont identiques à celles de l'éther propionylglyoxylique.

Analyse. — 0gr,1793 de substance ont donné 0gr,3665 de CO_2 et 0gr,1170 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_8H_{12}O_4$
C %	55,75	55,81
H %	7,30	6,97

Densité

Poids du liquide remplissant le pycnomètre à 0° ...	1gr,2979
Poids du même volume d'eau à 0°	1gr,1750

$D_0 = 1,104$

Poids moléculaire dans le benzène

	I	II
Poids de benzène..	22gr,66	22gr,66
Poids de substance	0gr,5053	0gr,7600
Abaissement observé	0°,56	0°,85
Poids moléculaire trouvé	195	193
Poids moléculaire calculé....	172	172

Heptylylglyoxylate d'éthyle ou Nonanedione-2 3-oate d'éthyle

$CH_3—(CH_2)_5—CO—CO—COOC_2H_5$

La préparation de l'éther heptylylglyoxylique s'effectue avec

(1) A. Wahl. *Ann. Chim. et Phys.*, t. 23, p. 549 (1911).

la même facilité que celle des éthers précédents. Les proportions à employer sont les suivantes : 30 gr. d'heptylylacétate d'éthyle sont dissous dans 25 gr. d'anhydride acétique et 150 gr. d'éther anhydre, et le mélange est traité par un courant de vapeurs nitreuses jusqu'à teinte verte persistante. On extrait par la méthode habituelle l'éther dicétonique formé et isole finalement, après plusieurs rectifications, environ 15 gr. d'heptylylglyoxylate d'éthyle pur sous forme d'un liquide jaune, mobile, de propriétés réductrices, bouillant sans décomposition à 124-128° sous 10 %.

Analyse. — 0gr,2005 de substance ont donné 0gr,4522 de CO_2 et 0gr,1550 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{11}H_{18}O_4$
C %	61,51	61,68
H %	8,64	8,41

L'éther heptylylglyoxylique est miscible sans altération avec la plupart des dissolvants organiques et se dissout avec échauffement et décoloration dans l'alcool. Il réagit de même avec l'eau en donnant un hydrate insoluble et incristallisable.

La densité du produit anhydre est supérieure à celle de l'eau.

Densité

Poids du liquide remplissant le pycnomètre à 0° ...	1gr,2007
Poids du même volume d'eau à 0°	1gr,1750

$D_0 = 1{,}021$

Poids moléculaire dans le benzène

	I	II
Poids de benzène	19gr,84	19gr,84
Poids de substance	0gr,5492	0gr,6519
Abaissement observé	0°,55	0°,67
Poids moléculaire trouvé	246	240
Poids moléculaire calculé	214	214

CHAPITRE IV.

RÉACTIONS DES ÉTHERS α-β-DICÉTONIQUES

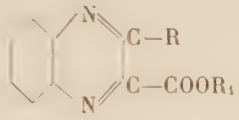
I. — Dérivés des Éthers acycliques.

Les propionyl-, butyryl- et heptylglyoxylates d'éthyle, dont la préparation vient d'être décrite, entrent en réaction avec la plupart des agents servant à caractériser des groupements cétoniques dans une molécule. Les dérivés cristallisés ainsi obtenus sont toutefois beaucoup moins nombreux que ceux que fournit l'acétylglyoxylate d'éthyle et d'autant plus difficiles à avoir à l'état solide que le poids moléculaire de l'éther est plus élevé. Nous avons déjà mentionné au chapitre précédent que les 3 acylglyoxylates nouvellement isolés ne donnent pas d'hydrates cristallisables. L'action de l'aniline, des éthers β-cétoniques, de l'hydroxylamine ne fournit pas davantage de produits solides, mais la constitution de l'oxime formée a cependant pu être mise en évidence par voie détournée. On parvient, par contre, à isoler une série de dérivés cristallisés en combinant les éthers dicétoniques avec les orthodiamines, la semicarbazide, la phénylhydrazine et l'hydrate d'hydrazine. Le plus grand nombre de ces composés a été obtenu à partir du butyrylglyoxylate d'éthyle, l'éther β-cétonique correspondant ayant sur les éthers propionyl et heptylylacétique l'avantage, d'être d'une

préparation beaucoup plus facile que le premier et de s'obtenir à partir de matières premières plus courantes que son homologue supérieur.

I. — Action des orthodiamines.

Les éthers dicétoniques se condensent facilement avec les orthodiamines pour donner des dérivés de la quinoxaline du type

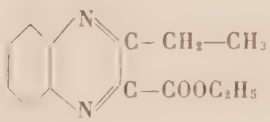


mettant ainsi en évidence la position en 1.2 des 2 fonctions carbonyle dans le molécule.

Pour effectuer la réaction, on chauffe pendant quelque temps, à l'ébullition, le mélange de 1 molécule d'acylglyoxylate, 1 molécule de chlorhydrate de base, plus la quantité calculée d'acétate de sodium, le tout dissous dans l'alcool étendu d'eau. Par concentration de la liqueur et refroidissement la quinoxaline se dépose ; elle est essorée et recristallisée dans l'alcool méthylique étendu ; quand on opère avec l'orthonaphtylène-diamine, il faut faire bouillir un certain temps le produit brut avec du noir animal pour l'avoir complètement blanc et pur.

L'éther propionylglyoxylique fournit ainsi avec l'o.-phénylène-diamine la

Ethyl-2-quinoxaline-carbonate d'éthyle-3



qui constitue de petites aiguilles blanches très légères fondant à 64°.

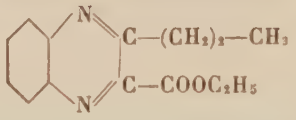
Analyse. — I. 0gr,1158 de substance ont dégagé 12cc,7 de N mesuré à t° = 18° sous Ho = 746mm,2.

II. 0gr,2202 de substance ont donné 0gr,5481 de CO_2 et 0gr,1244 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{13}H_{14}O_2N_2$
C %	67,88	67,82
H %	6,32	6,08
N %	12,37	12,17

Le dérivé correspondant au butyrylglyoxylate d'éthyle, la

Propyl-2-quinoxaline-carbonate d'éthyle-3

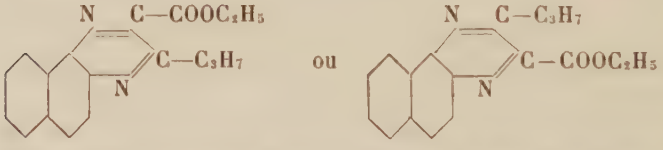


a déjà été isolée par M. Wahl et fond à 63-64°.

Par condensation du même éther dicétonique avec l'o.-naphtylènediamine 1.2 on obtient la

Propyl-2-phénoquinoxaline-carbonate d'éthyle-3

dont la constitution répond à l'une ou l'autre des 2 formules suivantes :



Elle se présente sous forme de longues aiguilles blanches qui fondent à 83-84°.

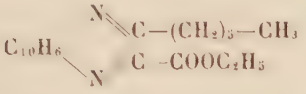
Analyse. — I. 0gr,2005 de substance ont donné 17cc,1 de N mesuré à t° = 14° sous Ho = 746mm,9.

II. 0gr,2670 de substance ont donné 0gr,7162 de CO_2 et 0gr,1480 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{18}N_2O_2$
C %	73,16	73,47
H %	6,20	6,12
N %	9,81	9,52

L'éther heptylylglyoxylique ne donne plus de quinoxaline cristallisable avec l'o.-phénylènediamine, mais le dérivé naphtalénique : la

Hexyl-2-phénoquinoxaline-carbonate d'éthyle-3



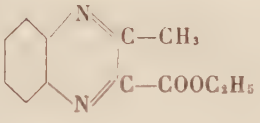
est solide et cristallise en fines aiguilles blanches, fondant à 64-65°.

Analyse. — 0gr,2142 de substance ont donné 16cc,1 de N mesuré à t° = 16° sous Ho = 730mm,1.

	Trouvé	Calculé pour $C_{21}H_{24}O_2N_2$
N %	8,37	8,33

Enfin, en passant, nous avons préparé les dérivés correspondants de l'éther acétylglyoxylique, lesquels n'avaient pas encore été isolés.

Méthyl-2-quinoxaline-carbonate d'éthyle-3

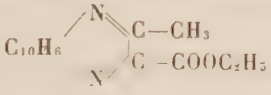


Aiguilles blanches fondant à 74°.

Analyse. — 0gr,0549 de substance ont dégagé 6cc,5 de N mesuré à t° = 20° sous Ho = 746mm,3.

	Trouvé	Calculé pour $C_{12}H_{12}N_2O_2$
N %	13,23	12,96

Méthyl-2-phénoquinoxaline-carbonate d'éthyle-3



Recristallisée dans l'alcool méthylique étendu, elle constitue de fines aiguilles blanches fondant à 113-114°.

Analyse. — 0gr,2277 de substance ont dégagé 21cc de N mesuré à t° = 16°,5 sous Ho = 756mm,1.

	Trouvé	Calculé pour $C_{16}H_{14}N_2O_2$
N %.....	10,62	10,53

II. — Action de la semicarbazide.

La semicarbazide réagit à froid en solution acéto-alcoolique avec les éthers α-β-dicétoniques pour donner naissance à des produits résultant de l'action de 2 molécules de base sur une d'éther. Ce sont des corps blancs, presqu'insolubles dans les divers dissolvants, sauf l'acide acétique, dans lequel il s'altèrent, surtout à chaud.

Pour les faire recristalliser, on les dissout dans l'acide acétique en évitant de chauffer au-dessus de 50°, et on y ajoute de l'eau avec précaution. Ils précipitent alors lentement sous forme d'une poudre cristalline blanche. Ces disemicarbazones fondent à température élevée et se décomposent déjà à une température notablement inférieure au point de fusion.

Disemicarbazone de l'éher propionylglyoxylique

$$\begin{array}{l} CH_3—CH_2—C—C—COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad \| \quad \| \\ NH_2—CO—NH—N \quad N—NH—CO—NH_2 \end{array}$$

On dissout 1,6 gr. de propionylglyoxylate dans l'alcool et ajoute à la solution un mélange de 2,2 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 2,7 gr. d'acétate de sodium dissous dans l'eau. La semicarbazone se dépose presqu'aussitôt ; purifiée par recristallisation comme il vient d'être dit, elle fond vers 235° (bloc Maquenne) en se décomposant.

Analyse. — I, 0gr,1409 de substance ont dégagé 37cc,2 de N mesuré à t° = 14° sous Ho = 747mm,9.

II. 0gr,2178 de substance ont donné 0gr,3148 de CO_2 et 0gr,1155 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_9H_{16}N_6O_4$
C %	39,42	39,71
H %	5,93	5,88
N %	30,41	30,88

Disemicarbazone de l'éther butyrylglyoxylique

$$CH_3-(CH_2)_2-C(=N-NH-CO-NH_2)-C(=N-NH-CO-NH_2)-COOC_2H_5$$

Est préparée comme la précédente. Fond vers 247° avec décomposition (bloc Maquenne).

Analyse. — I. 0gr,1191 de substance ont dégagé 31cc,3 de N mesuré à t° = 16° sous Ho = 737mm,9.

II. 0gr,2026 de substance ont donné 0gr,3129 de CO_2 et 0gr,1183 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{10}H_{18}N_6O_4$
C %	42,12	41,96
H %	6,53	6,29
N %	29,59	29,37

Disemicarbazone de l'éther heptylylglyoxylique

$$CH_3-(CH_2)_5-C(=N-NH-CO-NH_2)-C(=N-NH-CO-NH_2)-COOC_2H_5$$

Poudre blanche fondant vers 230° avec décomposition (bloc Maquenne).

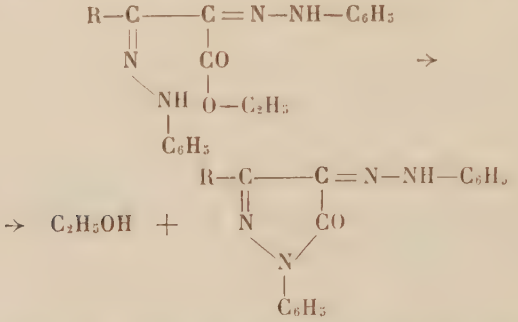
Analyse. — I. 0gr,1512 de substance ont dégagé 33cc,6 de N mesuré à t° = 19° sous Ho = 755mm,3.

II. 0gr,2584 de substance ont donné 0gr,4521 de CO_2 et 0gr,1712 de H_2O.

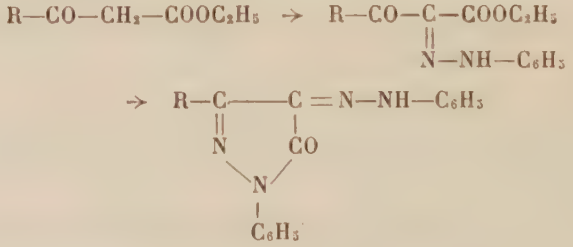
	Trouvé	Calculé pour $C_{13}H_{24}N_6O_4$
C %	47,72	47,56
H %	7,41	7,31
N %	25,26	25,61

III. — Action de la phénylhydrazine.

L'action de la phénylhydrazine conduit toujours, quels que soient les dissolvants, dans lesquels on opère et les quantités relatives de matière mises en œuvre, même à froid, à des *diphénylhydrazones* qui, se cyclisant aussitôt, se transforment en les phénylhydrazopyrazolones correspondantes.



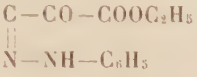
Les propriétés physiques (points de fusion, colorations, solubilités) et l'analyse de ces composés montrent qu'ils sont identiques aux produits résultant de l'action successive du chlorure de diazobenzène et de la phénylhydrazine sur les éthers β-cétoniques correspondants (1) et décrits sous le nom de benzène-azopyrazolones.



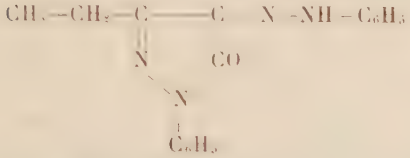
Il est remarquable que l'éther acétylglyoxylique, qui constitue le premier terme dans la série des éthers dicétoniques acycliques, se comporte d'une manière différente vis-à-vis du même réactif (2). En effet, traité par 1 molécule de

(1) Voir le chapitre II (pag. 26 et 29).
(2) Bouveault et Wahl. *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 485 (1905).

phénylhydrazine et à froid, il ne réagit avec cette dernière qu'avec son carbonyl-5 et fournit une monophénylhydrazone de la forme



Phényl-1-éthyl-3-phénylhydrazo-4-pyrazolone-5



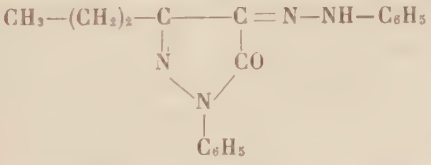
1,6 gr. d'éther propionylglyoxylique sont dissous dans 5 gr. d'acide acétique, on y ajoute 2,2 gr. de phénylhydrazine et chauffe le mélange à l'ébullition. Le nouveau composé précipite par refroidissement. On peut facilement l'avoir en belles aiguilles orangé en le faisant recristalliser dans l'acide acétique très légèrement étendu. PF : 109°.

Analyse. — 0gr,1252 de substance ont dégagé 21cc,3 de N mesuré à t° = 16°5, sous Ho = 747mm,9.

II. 0gr,2182 de substance ont donné 0gr,5572 de CO_2 et 0gr,1102 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{17}H_{16}N_4O$
C %	69,64	69,86
H %	5,65	5,47
N %	19,37	19,18

Phényl-1-propyl-3-phénylhydrazo-4-pyrazolone-5

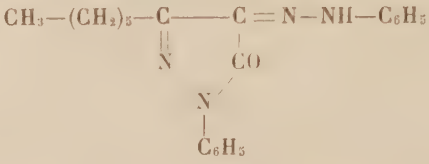


Obtenue comme la pyrazolone précédente, elle se dépose de sa solution acétique etendu en aiguilles orangé fondant à 133-134°.

Analyse. — 0gr,1901 de substance ont dégagé 30cc,6 de N mesuré à t° = 15° sous Ho = 748mm,7.

	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{18}N_4O$
N %	18,48	18,30

Phényl-1-hexyl-3-phénylhydrazo-4-pyrazolone-5



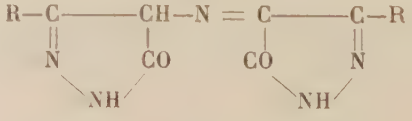
Forme après recristallisation dans l'acide acétique étendu de fines aiguilles, présentant une teinte un peu moins vive que les deux corps précédents et fondant à 100 101°.

Analyse. — 0gr,2530 de substance ont dégagé 35cc,9 de N mesuré à t° = 14° sous Ho = 746mm,9.

	Trouvé	Calculé pour $C_{21}H_{24}N_4O$
N %	16,32	16,09

IV. — Action de l'hydrate d'hydrazine.

Quand on mélange l'éther α-β-dicétonique avec 1 ou 2 molécules d'hydrate d'hydrazine en solution hydroalcoolique, le liquide prend une teinte violette de plus en plus intense ; en même temps il se dégage des bulles gazeuses et de l'ammoniac, puis peu à peu la coloration de la solution vire au rouge, et au bout de quelques heures il se dépose de petits cristaux rouge-rubis, dont la composition et les propriétés correspondent à celles d'acides rubazoniques de la forme

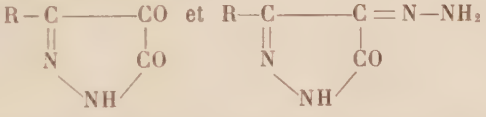


Pour les purifier on les redissout dans la soude caustique étendue et neutralise la solution violette alcaline par l'acide chlorhydrique. L'acide rubazonique précipite alors sous forme de flocons rouges, qu'on sépare par filtration, sèche et fait recristalliser dans l'alcool ou l'acide acétique.

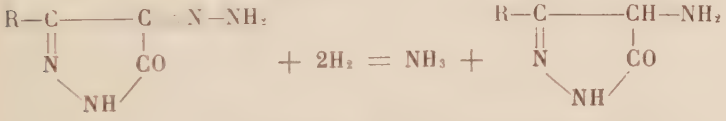
L'acétylglyoxylate donne, comme on sait, l'acide rubazonique correspondant ; cette réaction constitue donc un mode de préparation général de ces composés, encore inconnus jusqu'à présent.

En ce qui concerne leur formation, on peut émettre différentes hypothèses. La plus plausible semble être la suivante :

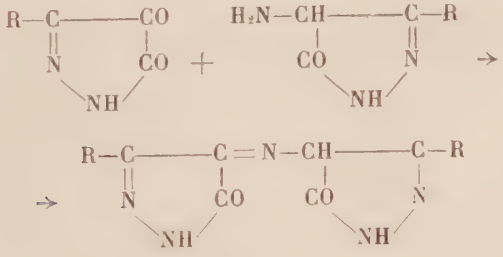
L'hydrate d'hydrazine réagit d'abord sur l'éther acylglyoxylique, en partie molécule à molécule, en partie à la manière de la phénylhydrazine, en attaquant les deux fonctions carbonyle, pour donner le cétopyrazolone et l'hydrazopyrazolone, c'est-à-dire



Cette dernière est ensuite réduite par l'excès d'hydrazine avec élimination d'ammoniac :

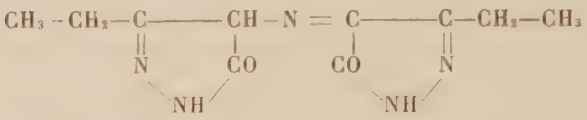


Enfin il y a condensation de la cétopyrazolone avec le produit de réduction :



Pour la nomenclature des acides rubazoniques, nous affecterons du signe ' les atomes du noyau qui est lié à l'azote par une double liaison.

Acide Diéthyl-3-3'-rubazonique



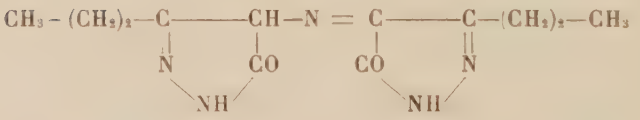
Cristaux rouges fondant vers 235° en se décomposant.

Analyse. — I. 0gr,1267 de substance ont dégagé 31cc,9 de N mesuré à t° = 16°,5 sous Ho = 756mm,1.

II. — 0gr,1843 de substance ont donné 0gr,3426 de CO_2 et 0gr,0956 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{10}H_{13}N_5O_2$
C %.....	50,70	51,06
H %.....	5,80	5,53
N %.....	28,98	29,79

Acide Dipropyl-3-3'-rubazonique



Par recristallisation dans l'alcool on l'obtient en cristaux rouges, fondant avec décomposition vers 260°.

Analyse. — I. 0gr,1045 de substance ont dégagé 24cc,7 de N mesuré à t° = 14° sous Ho = 737mm,9.

II. 0gr,1758 de substance ont donné 0gr,3510 de CO_2 et 0gr,1038 de H_2O.

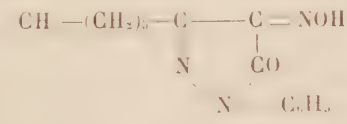
	Trouvé	Calculé pour $C_{12}H_{17}N_5O_2$
C %.....	54,45	54,75
H %.....	6,60	6,46
N %.....	26,86	26,62

V. — Action de l'hydroxylamine.

Lorsqu'on ajoute une solution hydroalcoolique de 1 mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine neutralisée par du bicarbonate de potasse à 1 mol. d'éther α-β-dicétonique dissous dans l'alcool, on ne constate pas de réaction apparente. Au bout de quelques jours il se dépose une huile incolore, soluble dans les alcalis avec une coloration jaune et qui paraît constituer une oxime. Malheureusement, ces huiles n'ont pu être amenées à la cristallisation. Nous avons alors essayé de caractériser, au moins dans un cas, celui du butyrylglyoxylate, l'oxime ainsi formée.

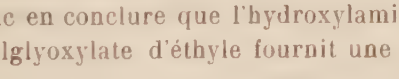
Pour cela l'huile, extraite par agitation à l'éther, est traitée par la phényldrazine en milieu acétique et à chaud. Il se précipite par refroidissement un mélange de cristaux, qu'on sépare en les traitant par une solution concentrée de carbonate de soude, qui en dissout une partie. La portion insoluble, recristallisée dans l'alcool, a été identifiée avec la phényl-1-propyl-3-phenylhydrazo 4-pyrazolone-5 provenant vraisemblablement du déplacement de l'hydroxylamine par la phenylhydrazine.

Quant à la solution alcaline jaune, elle laisse déposer des flocons jaunes, quand on la neutralise par un acide ; ceux-ci, séchés et recristallises dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, fondent à 127-128° et sont identiques avec la phényl-1-propyl-3-isonitroso-4-pyrazolone-5.



déjà décrite au chapitre II.

On doit donc en conclure que l'hydroxylamine réagissant sur le butyrylglyoxylate d'éthyle fournit une oxime de la constitution



II. — Dérivés des éthers cycliques.

Nous étudierons d'abord les éthers benzoylglyoxyliques, ensuite le paramétoxybenzoylglyoxylate de méthyle.

A. — Ethers benzoylglyoxyliques.

I. — Action de l'hydroxylamine

Oximidobenzoylglyoxylate de méthyle

$$\begin{array}{c} C_6H_5—CO—C—COOCH_3 \\ \| \\ NOH \end{array}$$

Ce composé se forme comme l'oxime de l'éther éthylique en ajoutant 1 molécule de benzoylglyoxylate de méthyle dissous dans l'alcool méthylique à une solution hydroalcoolique de 1 molécule de chlorhydrate d'hydraxylamine. Il se précipite bientôt des cristaux blancs, qu'on essore et fait recristalliser dans l'alcool bouillant. Le produit obtenu est identique à l'isonitrosobenzoylacétate de méthyle ainsi que le montrent les points de fusion communs (140°).

Analyse. — 0gr,2706 de substance ont donné 16cc,4 de N mesuré t° = 14° sous Ho = 733 m/m,9.

	Trouvé	Calculé pour $C_{10}H_9NO_4$
N %......	6,84	6,76

Les oximes des benzoylglyoxylates de propyle et d'isobutyle ne cristallisent pas.

II. — Action des Amines cycliques.

Dianilide du benzoylglyoxylate de méthyle

$$\begin{array}{c} C_6H_5—CO—C—COOCH_3 \\ C_6H_5—NH\diagup \quad \diagdown NH—C_6H_5 \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} C_6H_5—C—CO—COOCH_3 \\ C_6H_5—NH\diagup \quad \diagdown NH—C_6H_5 \end{array}$$

On mélange les corps réagissants en quantités calculées et dissous dans l'alcool méthylique, puis on chauffe légèrement au bain-marie.

L'anilide se dépose après quelques jours sous forme d'une poudre jaune. On la fait recristalliser dans le benzène chaud auquel on ajoute de l'alcool méthylique. Cristaux jaunes fondant à 144-145°.

Analyse. — I. 0gr,3212 de substance ont dégagé 22cc,5 de N mesuré à t° = 24° sous Ho = 752mm,2.

II. 0gr,2212 de substance ont donné 0gr,5938 de CO_2 et 0gr,1128 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{22}H_{20}N_2O_4$
C %	73,21	73,33
H %	5,70	5,55
N %	7,73	7,77

Ditoluide du benzoylglyoxylate de méthyle

S'obtient comme le précédent en remplaçant l'aniline par le paratoluidine. Le produit de condensation constitue après recristallisation dans l'alcool méthylique des cristaux jaune-citron fondant à 115-116°.

Analyse. — 0gr,3115 de substance ont dégagé 20cc,4 de N mesuré à t° = 18° sous Ho = 747mm,3.

	Trouvé	Calculé pour $C_{24}H_{24}N_2O_4$
N%	7,39	7,21

Dianilide du benzoylglyoxylate de propyle

On condense l'aniline avec l'éther dicétonique en milieu alcoolique. Recristallisé dans l'alcool chaud, il forme des cristaux jaune clair fondant à 88 89°.

Analyse. — 0gr,2987 de substance ont dégagé 19cc,5 de N mesuré à t° = 19° sous Ho = 754mm,3.

	Trouvé	Calculé pour $C_{24}H_{24}N_2O_4$
N %.....	7,41	7,21

Dianilide du benzoylglyoxylate d'isobutyle

Forme après recristallisation dans l'alcool bouillant, des cristaux jaunes fondant à 108°-109°.

Analyse. — 0gr,2304 de substance ont dégagé 14cc,4 de N mesuré à t° = 15° sous Ho = 741mm,7.

	Trouvé	Calculé pour $C_{29}H_{26}O_5N_2$
N %.....	7,10	6,96

Ditoluide du benzoylglyoxylate d'isobutyle

Obtenu comme le dérivé méthylique et recristallisé dans l'alcool, il constitue de petites aiguilles, jaune-citron, fondant à 103°-104°.

Analyse. — 0gr,3121 de substance ont dégagé 18cc,2 de N mesuré à t° = 15° sous Ho = 741mm,7.

	Trouvé	Calculé pour $C_{27}H_{30}O_3N_2$
N %.....	6,63	6,51

III. — Action de la semicarbazide.

Semicarbazone du benzoylglyoxylate de méthyle

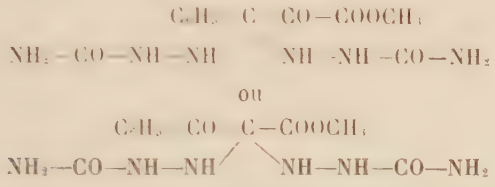
On ajoute l'éther dicétonique (1 mol.) à la solution hydro-alcoolique de 2 molécules de chlorhydrate de semi-carbazide neutralisé par la quantité nécessaire d'acétate de soude. Après une à deux heures la semicarbazone s'est entièrement précipitée. On l'essore et la lave plusieurs fois à l'alcool méthylique, puis à l'éther et sèche dans le vide. P F. : vers 215°.

Analyse. — I. 0gr,1034 de substance ont dégagé 23cc,6 de N mesuré à t° = 18° sous Ho = 741mm,3.

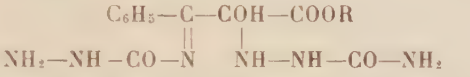
II. 0gr,3255 de substance ont donné 0gr,5267 de CO_2 et 0gr,1526 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{12}H_{16}N_6O_5$
C %.....	44,13	44,44
H %.....	5,24	4,93
N %.....	25,58	25,93

L'analyse lui assigne donc, tout comme au dérivé correspondant du benzoylglyoxylate d'éthyle (1), la composition d'une disemicarbazone + 1 molécule d'eau. Quant à la constitution de ces composés, on peut admettre que les 2 molécules de semicarbazide ont attaqué une seule des deux fonctions cétone, ce qui répondrait à l'une ou l'autre des formules suivantes :



ou qu'il a eu addition de 1 molécule de base par le carbonyle-α tandis que le groupement β réagit normalement, de manière à donner un produit de la constitution



Cette dernière hypothèse peut s'appuyer sur ce fait que les propriétés additionnelles du carbonyle-α ont pu être mises en évidence avec certitude dans l'action de la phénylhydrazine sur les éthers benzoylglyoxyliques.

Les semicarbazones sont solubles dans l'acide acétique avec une forte coloration jaune, ce qui indique une altération de la molécule du corps dissous ; par refroidissement, la solution laisse déposer des cristaux jaune-d'or fondant avec décomposition vers 292°.

Ils ne semblent cependant pas être homogènes, et la purification en est rendue très difficile par suite de leur insolubilité. Malgré les plus grands efforts, il ne nous a pas été possible de séparer les différents constituants et nous avons dû nous borner à analyser un produit encore impur, quoique recristallisé plusieurs fois dans l'acide acétique. Sa composition centésimale est la suivante :

---

(1) A. Wahl. *Bull. Soc. Chim.*, t. 1, p. 467 (1907).

Analyse. — I. 0gr,1300 de substance ont dégagé 32cc,1 de N mesuré à t° = 16° sous Ho = 741mm,9.

II. 0gr,1528 de substance ont dégagé 37cc,0 de N mesuré à t° = 14° sous Ho = 738mm,9,

III. 0gr,3405 de substance ont donné 0gr,5821 de CO_2 et 0gr,1330 de H_2O.

IV. 0gr,2060 de substance ont donné 0gr,3546 de CO_2 et 0gr,0820 de H_2O.

	I	II
C %.....	46,63	46,95
H %.....	4,37	4,45
N %.....	27,92	27,55

IV. — Action de la phénylhydrazine.

Comme dans le cas du benzoylglyoxylate d'éthyle, la phénylhydrazine peut fournir, en réagissant avec les éthers benzoylglyoxyliques homologues, trois sortes de composés, suivant les conditions expérimentales et les proportions relatives de matière en présence.

Lorsqu'on opère à froid, en milieu acétique étendu ou alcoolique, avec les corps en proportions équimoléculaires, la réaction de la phénylhydrazine conduit à un produit d'addition de 1 molécule de base à une d'éther dicétonique, instable et se décomposant peu à peu dans le vide sec ou immédiatement par chauffage de sa solution acétique glaciale.

Sa constitution répond à la formule suivante :

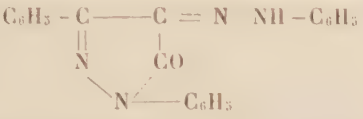
$$C_6H_5—CO—\underset{\displaystyle NH—NH—C_6H_5}{\overset{|}{C}}OH—COOR$$

Les composés résultant de cette décomposition sont :

1°) La monophénylhydrazone de l'éther acylglyoxylique provenant de la déshydratation du produit d'addition et identique avec le benzène-azo benzoylacétate correspondant:

$$C_6H_5—CO—\underset{\displaystyle N—NH—C_6H_5}{\overset{|}{C}}—COOR$$

2°) La diphényl-1.3-phénylhydrazo-4-pyrazolone-5.



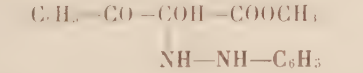
On peut facilement séparer ces deux composés en utilisant leurs solubilités différentes dans l'alcool.

La formation de la pyrazolone est assez curieuse, il faut admettre que sous l'influence du vide ou de l'acide acétique concentré et chaud une certaine quantité du produit d'addition subit une dissociation de sa molécule en ses éléments primitifs (éther dicétonique et phénylhydrazine), et que cette dernière, mise ainsi en liberté, agit sur une partie de la monophénylhydrazone, qui s'est formée simultanément.

En effectuant la réaction de 1 molécule de base sur 1 molécule d'éther dans l'acide acétique froid, auquel on peut ajouter un peu de chlorure de zinc fondu, on n'obtient que la monophénylhydrazone à côté d'une faible quantité de pyrazolone. au contraire à la température d'ébullition de ce même solvant, la réaction ne donne que la pyrazolone.

Nous n'avons analysé qu'un seul produit d'addition ; celui provenant du benzoylglyoxylate de méthyle ; les monophénylhydrazones ont été obtenues directement, c'est-à-dire en opérant en solution acétique concentrée et refroidie. Celle dérivée de l'éther propylique ne cristallise point.

Produit d'addition du benzoylglyoxylate de méthyle avec la phénylhydrazine



On fait une solution de 1,9 gr. (1 mol.) de benzoylglyoxylate dans l'alcool méthylique et on y ajoute 1,1 gr. de phénhylhydrazine dissoute dans le même solvant. La liqueur s'échauffe et il se forme presqu'immédiatement après le mélange des réactifs un précipité blanc, amorphe, très abondant.

Redissous dans l'alcool méthylique bouillant, il cristallise par refroidissement en fines aiguilles blanches fondant à 144-145°.

Analyse. — 0gr,2160 de substance ont dégagé 18cc,8 de N mesuré à t° = 24° sous Ho = 751mm,2.

II. 0gr,2588 de substance ont donné 0gr,6084 de CO_2 et 0gr,1268 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{16}H_{16}N_2O_4$
C %.	64,12	64,00
H %.....	5,48	5,33
N	9,59	9,33

Monophénylhydrazone du benzoylglyoxylate de méthyle

$$C_6H_5—CO—C(=N—NH—C_6H_5)—COOCH_3$$

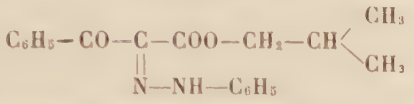
On opère comme dans la préparation précédente, mais en milieu acétique glacial et fortement refroidi. Le dissolvant étant ensuite éliminé dans le vide à température ordinaire dans un siccateur à potasse, il reste une huile colorée en rouge, très-épaisse, qu'on dissout dans l'alcool. L'évaporation lente de ce dernier fournit d'abord une certaine quantité de pyrazolone, puis la phénylhydrazone, laquelle se présente après une nouvelle recristallisation dans l'alcool sous forme de beaux cristaux jaunes transparents.

Son point de fusion (76°) et son analyse prouvent son identité avec le benzène-azo-benzoylacétate de méthyle obtenu par action du chlorure de diazobenzène par l'éther β-cétonique en milieu hydroalcoolique et en présence d'acétate de soude.

Analyse. — 0gr,3167 de substance ont dégagé 29cc,1 de N mesuré à t° = 24° sous Ho = 741mm,6.

	Trouvé	Calculé pour $C_{16}H_{14}N_2O_3$
N %.....	10,07	9,92

Monophénylhydrazone du benzoylglyoxylate d'isobutyle



S'obtient comme le dérivé méthylique. Le produit se dépose de sa solution dans l'alcool bouillant en magnifiques tables hexagonales jaune-miel fondant à 62-63°.

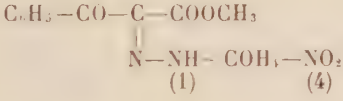
Analyse. — 0gr,3169 de substance ont dégagé 25cc,8 de N mesuré à t° = 16°,5 sous Ho 715m/m,9.

	Trouvé	Calculé pour $C_{19}H_{20}N_2O_3$
N %	8,86	8,64

V. — Action de la paranitrophénylhydrazine.

La réaction de ce corps avec les benzoylglyoxylates ne conduit dans aucun cas à des composé d'addition, mais selon la température soit aux produits de déshydratation de ces derniers, c'est-à-dire aux paranitromonophénylhydrazones, soit à la nitrophenyl-1-phényl-3 paranitrophénylhydrazo-4-parazolone-5, déjà décrite par M. Wahl (1).

Paranitrophénylhydrazone du benzoylglyoxylate de méthyle



Le mélange des corps réagissants est fait dans l'acide acétique glacial et à température ordinaire, puis, après séparation de la faible quantité de pyrazolone produite, abandonné au repos pendant plusieurs heures. Au bout de ce temps on essore le précipité très coloré, qui s'est formé, on le dissout dans l'alcool méthylique et décolore par ébullition avec du noir animal.

(1) A. Wahl. *Bull. Soc. Chim.*, t. 1, p. 732 (1907).

La nitrophénylhydrazone cristallise par refroidissement de la solution filtrée en feuillets jaune-clair fondant à 148-149°. Elle est identique au paranitrobenzène-azo-benzoylacéacétate de méthyle, qui possède le même point de fusion et avec lequel elle partage la propriété de se dissoudre dans les alcalis caustiques avec une coloration lie de vin caractéristique. De plus, ces corps, chauffés avec une molécule de paranitrophénylhydrazine au sein d'acide acétique, fournissent tous deux la pyrazolone fondant vers 292°.

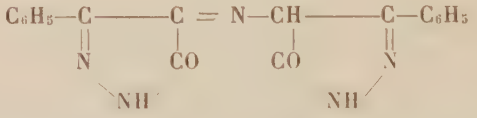
Analyse. — 0gr,1562 de substance ont dégagé 18cc,2 de N mesuré à t° = 17°,5 sous Ho = 743mm,8.

	Trouvé	Calculé pour $C_{16}H_{13}N_3O_5$
N %	13,13	12,84

VI. — Action de l'hydrate d'hydrazine.

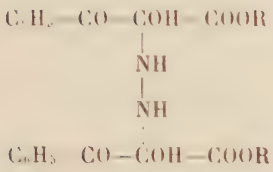
1° En solution alcoolique.

Lorsqu'on ajoute à une solution alcoolique d'un éther benzoylglyoxylique de l'hydrate d'hydrazine préalablement dissoute dans l'alcool étendu, les mêmes phénomènes se produisent que dans le cas des éthers acycliques. La réaction est du même ordre et fournit l'acide rubazonique correspondant :



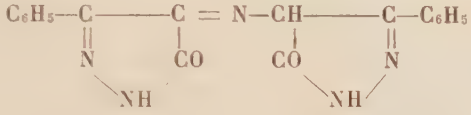
2° En solution acétique.

L'hydrazine réagit au sein dissolvant exactement comme son dérivé phénylé et donne un produit d'addition. Comme il n'y a attaque que d'un seul carbonyle du benzoylglyoxylate, et l'hydrazine possédant deux fonctions amines, la condensation s'effectue entre deux molécules d'éther et une de base, de sorte que l'on obtient une combinaison de la forme probable :



Contrairement au dérivé que donne la phénylhydrazine, ce composé est fort stable.

Acide bisphényl 3-3' rubazonique



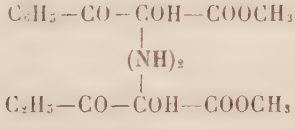
On le purifie par dissolution dans la soude et neutralisation de la solution alcaline par HCl. Le précipité floconneux est filtré, séché à l'étuve ou dans le vide et recristallisé dans l'alcool. Il constitue alors des cristaux rouges solubles dans les alcalis caustiques en violet et fondant vers 267° en se décomposant.

Analyse. — I. 0gr,1319 de substance ont dégagé 24cc,3 de N mesuré à t° = 18° sous Ho = 746mm,3.

II. 0gr,2324 de substance ont donné 0gr,5531 de CO_2 et 0gr,0863 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{13}N_5O_2$
C %	64,91	65,26
H %	4,15	3,92
N %	20,79	21,15

Produit d'addition



A une solution de 1,9 gr. (1 mol.) d'éther dicétonique dans l'acide acétique glacial on ajoute 0,5 gr. (1 mol.) d'hydrate

d'hydrazine dissoute dans l'acide acétique étendu. Le nouveau corps précipite immédiatement sous forme d'une poudre blanche insoluble dans l'éther, soluble dans le benzène, l'alcool et le chloroforme. Pour le faire recristalliser, on le dissout dans le benzène et dilue la solution avec de l'éther de pétrole ; on l'obtient ainsi en paillettes légèrement jaunâtres fondant vers 137° en donnant un liquide jaune.

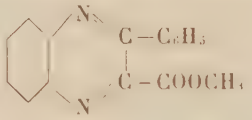
Analyse. — 0gr,2257 de substance ont dégagé 14cc de N mesuré à t° = 16° sous 739mm,9.

II. 0gr,1858 de substance ont donné 0gr,3936 de CO_2 et 0gr,0845 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{20}H_{20}O_8N_2$
C %	57,78	57,69
H %	5,08	4,80
N %	7,00	6,73

VII. — Action des orthodiamines.

Phényl-2-quinoxaline-carbonate d'éthyle-3



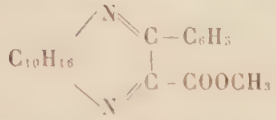
On obtient ce composé en chauffant pendant quelques minutes à l'ébullition la solution hydroalcoolique de 3,8 gr. (1 mol.) de benzoylglyoxylate de méthyle avec 2,2 gr. (1 mol.) de chlorhydrate d'orthophénylènediamine et 3,2 gr. (2 mol.) d'acétate de soude. La liqueur laisse déposer par refroidissement des cristaux blancs qui, recristallisés dans l'alcool, forment des aiguilles soyeuses fondant à 62-63°.

Analyse. — I. 0gr,2472 de substance ont dégagé 23cc,1 de N mesuré à t° = 14° sous 745mm,9.

II. 0gr,1592 de substance ont donné 0gr,4254 de CO_2 et 0gr,0700 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{16}H_{12}N_2O_2$
C %	72,88	72,73
H %	4,91	4,54
N %	10,74	10,61

Phénylphéno-2-quinoxaline-carbonate d'éthyle-3

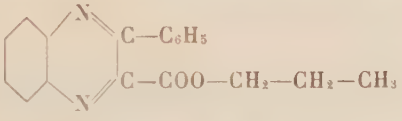


Se formé dans les mêmes conditions que la quinoxaline simple en remplaçant l'o phénylènediamine par l'o-naphtylènediamine.1.2. et purifiant le produit obtenu par ébullition de sa solution alcoolique avec du noir animal. Aiguilles blanches fondant à 146°. En ce qui concerne leur constitution, il y a lieu de faire les mêmes réserves qu'au sujet des produits analogues dérivant des éthers acycliques.

Analyse. — 0gr,2145 de substance ont dégagé 16cc,5 de N mesuré à t° = 12° sous Ho = 744mm,1.

	Trouvé	Calculé pour $C_{20}H_{14}O_2N_2$
N %	8,89	8.91

Phényl-2-quinoxaline-carbonate de propyle-3

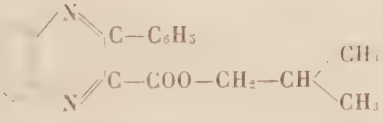


Cristaux blancs fondant à 72-73°.

Analyse. — 0gr,2390 de substance ont donné 20cc,5 de N mesuré à t° = 14° sous Ho = 747mm,9.

	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{16}N_2O_2$
N %	9,87	9,58

Phényl-2-quinoxaline-carbonate d'isobutyle-3



Forme après recristallisation dans l'alcool des aiguilles fondant à 71°.

Analyse. — 0gr,2503 de substance ont donné 19cc,9 de N mesuré à t° = 18° sous Ho = 754mm,3.

	Trouvé	Calculé pour $C_{19}H_{18}N_2O_2$
N %	9,06	9,15

VIII. — Action des éthers β-cétoniques.

Les benzoylglyoxylates sont capables d'additionner 1 molécule d'éther β-cétonique sous l'influence de la pipéridine servant d'agent de condensation.

Les produits obtenus répondent probablement au schéma :

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CO-COH-COOR \\ \qquad\qquad\quad | \\ R_1-CO-CH-COOR' \end{array}$$

lequel est le plus plausible, l'action de la phénylhydrazine sur les éthers benzoylglyoxyliques montrant que les propriétés additionnelles sont caractéristiques du carbonyle-α.

Ils sont très stables et ne se déshydratent pas même au contact d'acide sulfurique concentré ou de chlorure de zinc fondu.

Produit d'addition du benzoylglyoxylate de méthyle avec le benzoylacétate de méthyle

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CO-COH-COOCH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5-CO-CH-COOCH_3 \end{array}$$

On dissout les deux éthers en proportions équimoléculaires dans l'éther et ajoute 1-2 gouttes de pipéridine à la solution. Celle-ci s'échauffe fortement et laisse déposer des cristaux blancs constitués par le produit d'addition. Par recristallisation dans l'alcool méthylique on l'obtient en fines aiguilles fondant à 120°.

Analyse. — 0gr,1423 de substance ont donné 0gr,3391 de CO_2 et 0gr,0653 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{20}H_{18}O_7$
C %	64,99	64,87
H %	5,13	4,86

Les autres produits ont été obtenus dans les mêmes conditions.

Produit d'addition du benzoylglyoxylate de méthyle avec le benzoylacétate d'éthyle

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5-CO-COH-COOCH_3 \\
\qquad\qquad\quad | \\
C_6H_5-CO-CH-COOC_2H_5
\end{array}
$$

Cristaux blancs fondant à 117-118°.

Analyse. — 0gr,1153 de substance ont donné 0gr,2775 de CO_2 et 0gr,0562 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{21}H_{20}O_7$
C %	65.64	65,62
H %	5,41	5,20

Produit d'addition du benzoylglyoxylate d'éthyle avec le benzoylacétate de méthyle

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5-CO-COH-COOC_2H_5 \\
\qquad\qquad\quad | \\
C_6H_5-CO-CH-COOCH_3
\end{array}
$$

Forme des aiguilles blanches fondant à 124-125°.

Analyse. — 0gr,1794 de substance out donné 0gr,4302 de CO^2 et et 0gr,0876 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{21}H_{20}O_7$
C %	65,40	65,62
H %	5,46	5,20

Nous avons préparé ces deux dernières combinaisons dans l'espoir qu'elles pourraient être deshydratées et de ce fait servir à la démonstration de leur constitution. En effet, on aurait eu avec la 1re :

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5-CO-C-COOCH_3 \\
\qquad\qquad\;\; \| \\
C_6H_5-CO-C-COOC_2H_5
\end{array}
\quad (I) \text{ ou } \quad
\begin{array}{l}
C_6H_5-C-CO-COOCH_3 \\
\qquad\qquad \diagdown \\
C_6H_5-CO-C-COOC_2H_5
\end{array}
\quad (II)
$$

et avec la 2e :

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5-CO-C-COOC_2H_5 \\
\qquad\qquad\;\; \| \\
C_6H_5-CO-C-COOCH_3
\end{array}
\quad (III) \text{ ou } \quad
\begin{array}{l}
C_6H_5-C-CO-COOC_2H_5 \\
\qquad\qquad \diagdown \\
C_6H_5-CO-C-COOCH_3
\end{array}
\quad (IV)
$$

suivant que la condensation se serait effectué en α ou en β.

On voit que les schémas I et III sont superposables, tandis que II et IV diffèrent l'un de l'autre. L'identité des deux produits de deshydratation aurait donc permis de conclure avec certitude en faveur de la première formule, symmétrique.

Produit d'addition du benzoylglyoxylate de méthyle avec l'orthométhoxybenzoylacétate de méthyle

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5-CO-COH-COOCH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3O-C_6H_4-CO-CH-COOCH_3 \\ \ \ (1) \qquad\qquad (2) \end{array}$$

On condense l'orthométhoxybenzoylacétate de méthyle avec l'éther benzoylglyoxylique en présence de pipéridine et fait recristalliser dans l'alcool méthylique. Le produit se dépose de cette solution en lamelles nacrées fondant à 136-137°.

Analyse. — 0gr,1518 de substance ont donné 0gr,3493 de CO_2 et 0gr,0707 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{21}H_{20}O_8$
C %......	62,76	63,00
H %......	5,21	5,00

B. — Ether paraméthoxybenzoylglyoxylique.

I. — Action de l'hydroxylamine.

Oximidoparaméthoxybenzoylglyoxylate de méthyle

$$\begin{array}{l} CH_3O-C_6H_4-CO-C-COOCH_3 \\ \ \ (1) \qquad\quad (4) \quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad\ NOH \end{array}$$

En faisant réagir 1 molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine sur 1 molécule d'éther anisoylglyoxylique dissous dans l'alcool méthylique étendu, on obtient l'oxime sous forme d'aiguilles blanches, qui après recristallisation dans le même dissolvant fondent à 153-154° et sont donc identiques

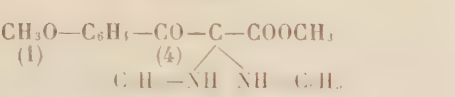
à l'isonitroso anisoylacétate de méthyle préparé par MM. Wahl et Silberzweig (1).

Analyse. — 0gr,3004 de substance ont dégagé 16cc,3 de N mesuré à t° = 16°,5 sous Ho = 744mm,1.

	Trouvé	Calculé pour
N %	6,14	5,91

II. — Action des amines cycliques.

Dianilide du paraméthoxybenzoylglyoxylate de méthyle



S'obtient comme le produit correspondant au benzoylglyoxate. Cristallise dans l'alcool méthylique en cristaux jaunes, fondant à 157-158°.

Analyse. — I. 0gr,2750 de substance ont dégagé 16cc,8 de N mesuré à t° = 16°,5 sous Ho = 744mm,1.

II. 0gr,2284 de substance ont donné 0gr,5903 de CO_2 et 0gr,1212 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{23}H_{22}O_4N_2$
C %	70,48	70,77
H %	5,93	5,64
N %	6,92	7,18

Ditoluide du paraméthoxybenzoylglyoxylate de méthyle

Paillettes jaunes, fondant à 150° après recristallisation dans l'alcool méthylique étendu.

Analyse. — 0gr,3188 de substance ont dégagé 19cc,1 de N mesuré à t° = 18° sous Ho = 746mm,3.

	Trouvé	Calculé pour $C_{25}H_{26}N_2O_4$
N %	6,76	6,69

(1) Wahl et Silberzweig. *Bull. Soc. Chim.*, t. 11, p. 65 (1912).

III. — Action de la semicarbazide.

Tandis que l'éther benzoylglyoxylique fournit avec la semicarbazide une disemicarbazone, son dérivé de substitution fixe simplement une molécule de ce corps pour donner un composé d'addition très sensible à l'action de l'acide acétique, insoluble dans tous les dissolvants usuels. L'analyse lui assigne la formule suivante :

$$CH_3O-C_6H_4-CO-COH-COOCH_3$$
$$\quad (1) \qquad\quad (4) \quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad NH-NH-CO-NH_2$$

Pour la préparer, on opère en solution alcoolique étendue et froide avec du chlorhydrate de semicarbazide neutralisé par du bicarbonate de potasse. Le nouveau composé précipite très rapidement, il est lavé à l'alcool et à l'éther, puis séché dans le vide. Il fond alors vers 210° en se décomposant.

Analyse. — I. 0gr,1105 de substance ont degagé 13cc,8 de N mesuré à $t^o = 14^o$ sous $Ho = 744^{mm},9$.

II. 0gr,1869 de substance ont donné 0gr,3311 de CO_2 et 0gr,0900 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{12}H_{12}N_2O_6$
C %	48,31	48,49
H %	5,38	5,05
N %	14,33	14,15

IV. — Action de la phénylhydrazine.

L'anisoygloxylate de méthyle se comporte vis-à-vis de cet agent de la même manière que les éthers benzoylglyoxyliques, et la réaction conduit soit à un produit d'addition, soit à la monophénylhydrazone et la phénylhydrazopyrazolone correspondante, selon les conditions de l'expérience.

Produit d'addition du paraméthoxybenzoylglyoxylate de méthyle avec la phénylhydrazine

$$CH_3O\text{(1)}-C_6H_4-CO\text{(4)}-COH(NH-NH-C_6H_5)-COOCH_3$$

Recristallisé dans un mélange de chloroforme et d'alcool méthylique, il forme des cristaux blancs fondant vers 193°.

Analyse. — I. 0gr,1344 de substance ont dégagé 10cc,3 de N mesuré à t° = 18° sous Ho = 741mm,3.

II. 0gr,1958 de substance ont donné 0gr,4428 de CO_2 et 0gr,1002 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{17}H_{18}N_2O_3$
C %	61,68	61,82
H %	5,72	5,45
N %	8,58	8,48

Monophénylhydrazone du paraméthoxybenzoylglyoxylate de méthyle

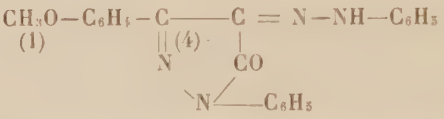
$$CH_3O\text{(1)}-C_6H_4-CO\text{(4)}-C(=N-NH-C_6H_5)-COOCH_3$$

Le produit d'addition se décompose à la longue dans le vide en donnant un mélange de phénylhydrazone et de pyrazolone, qu'on peut séparer par cristallisation fractionnée dans l'alcool méthylique, la phénylhydrazone précipitant en dernier lieu. On obtient ce corps plus facilement en condensant la phénylhydrazine avec l'anisoylglyoxylate dans l'acide acétique concentré et froid ou en déshydratant le produit d'addition par ébullition de sa solution acétique glaciale. En diluant avec de l'eau et refroidissant, on obtient la phénylhydrazone en longues aiguilles orangé, qu'une recristallisation dans l'alcool méthylique purifie complètement. PF 121-122°. Elle est par suite identique au produit de diazotation de l'éther anisoylacétique.

Analyse. — 0gr,1325 de substance ont dégagé 10cc,7 de N mesuré à t° = 16°,5 sous Ho = 744mm,9.

	Trouvé	Calculé pour $C_{17}H_{16}N_2O_4$
N %	9,15	8,97

Phényl-1-paraméthoxyphényl-3-phénylhydrazo-4-pyrazolone-5



On fait bouillir 2,2 gr. (1 mol.) d'éther dicétonique avec 2,2 gr. (2 mol.) de phénylhydrazine dissoute dans l'acide acétique. La pyrazolone obtenue quantitativement précipite par refroidissement. Elle se dépose de sa solution acétique en cristaux rouges fondant à 177°.

Ce composé a déjà été isolé par MM. Wahl et Silberzweig, qui l'obtiennent en faisant agir la phénylhydrazine sur le benzène azo-paraméthoxybenzoylacétate de méthyle. Ce fait constitue donc une preuve de plus de l'identité de l'azoïque avec la phénylhydrazone.

V. — Action de la para-nitrophénylhydrazine.

Para-nitrophénylhydrazone du paraméthoxybenzoylglyoxylate de méthyle

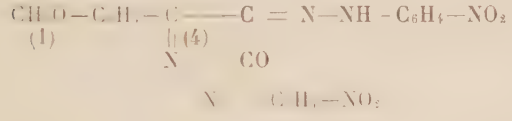
On fait réagir à froid 1 molécule de p-nitrophénylhydrazine sur une d'éther anisoylglyoxylique en solution acétique glaciale. Il se dépose d'abord une faible quantité d'un corps brun foncé, puis des cristaux moins colorés et en beaucoup plus grande abondance. Cette deuxième fraction est recristallisée plusieurs fois dans l'alcool bouillant, une dernière

fois après ébullition prolongée avec du noir animal. On obtient alors des cristaux jaunes, fondant à 175° et se dissolvant dans les solutions alcalines avec une coloration rouge-violette. Cette réaction, aussi bien que le point de fusion du produit, sont caractéristiques du p nitro-benzène-azo-anisoylacétate de méthyle et prouvent donc l'identité des deux composés.

Analyse. — 0gr,1204 de substance ont dégagé 12cc,6 de N mesuré à t° = 16°,5 sous Ho = 745‰,1.

	Trouvé	Calculé pour $C_{17}H_{13}N_3O_6$
N %	11,87	11,76

Paranitrophényl-1-paraméthoxyphényl-3-paranitrophénylhydrazo-4-pyrazolone-5



Ce corps constitue le produit brun, peu soluble, formé dans la préparation précédente. On l'obtient avec un rendement intégral en soumettant la solution acétique glaciale de 1 molécule d'éther dicétonique et de 2 molécules de p-nitrophénylhydrazine à une ébullition assez prolongée. Lé pyrazolone est peu soluble dans la plupart des dissolvants usuels, on arrive cependant à la faire recristalliser dans le benzoate d'éthyle, d'où elle se dépose en aiguilles rouge-brun fondant vers 340° en se décomposant.

Le même composé est obtenu en traitant l'azoïque (phénylhydrazone) par 1 molécule de p-nitrophénylhydrazine.

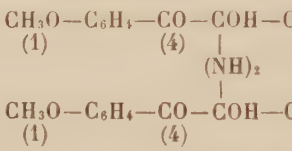
Analyse. — 0gr,1765 de substance ont dégagé 27cc,9 de N mesuré à t° = 14° sous Ho = 735‰,9.

	Trouvé	Calculé pour $C_{22}H_{16}N_6O_6$
N %	17,91	18,26

VI. — Action de l'hydrate d'hydrazine.

L'hydrate d'hydrazine, en solution alcoolique, ne conduit pas à l'acide rubazonique correspondant et ne fournit qu'un produit jaunâtre, non homogène, qu'il est impossible de fractionner en raison de son insolubilité presque absolue dans tous les dissolvants.

En milieu acétique étendu au contraire, la réaction de l'hydrazine sur l'éther dicétonique est normale, et l'on obtient le produit d'addition attendu, c'est-à-dire :



Recristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, il se présente sous forme de paillettes légèrement jaunâtres fondant vers 165° en se décomposant.

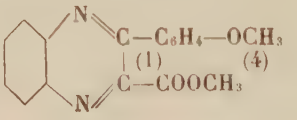
Analyse. — I. 0gr,2790 de substance ont dégagé 14cc,9 de N mesuré à t° = 17° sous Ho = 743mm,9.

II. 0gr,2164 de substance ont donné 0gr,4386 de CO_2 et 0gr,1003 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{23}H_{24}O_{10}N_2$
C %	55,28	55,46
H %	5,18	5,04
N %	6,03	5,88

VII. — Action des orthodiamines.

Paraméthoxyphényl-2-quinoxaline-1-carbonate d'éthyle-3



S'obtient suivant le procédé habituel en faisant bouillir pendant quelque temps 1 molécule d'éther anisoylglyoxylique avec 1 molécule de chlorhydrate d'o-phénylènediamine neutralisée par de l'acétate de soude en solution alcoolique étendue. Forme après recristallisation dans l'alcool méthylique des aiguilles blanches fondant à 122°.

Analyse. — II. 0gr,3020 de substance ont dégagé 26cc de N mesuré à t° = 18° sous Ho = 743mm,3.

II. 0gr,2581 de substance ont donné 0gr,6570 de CO_2 et 0gr1147 de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_{17}H_{14}O_3N_2$
C %	69,42	69,39
H %	4,97	4,76
N %	9,67	9,52

Poids moléculaire dans la benzine

	I	II
Poids de benzène.....	20gr,65	20gr,65
Poids de substance.....	0gr,2338	0gr,3704
Abaissement observé.....	0°,195	0°,31
Poids moléculaire trouvé.....	284	283
Poids moléculaire calculé....	294	294

CHAPITRE V.

Analyse des gaz dégagés. — Mécanisme de la réaction.

Il est facile de se rendre compte à priori que la détermination du mécanisme de la réaction des gaz nitreux sur les dérivés isonitrosés des éthers β cétoniques présente de grandes difficultés. On sait en effet que les vapeurs nitreuses ne sont pas un produit homogène, mais un mélange d'oxydes d'azote, dont les proportions relatives sont variables suivant le mode d'obtention et la température. De plus, l'action de ce réactif sur les isonitrosoacylacétates ne fournit pas exclusivement les éthers dicétoniques, puisque le rendement en ces composés n'atteint en moyenne que 50-55 % du poids de matière première ; les produits secondaires sont le plus souvent absolument inconnus et dans tous les cas, sauf un, l'acylglyoxylate est même le seul composé qu'on puisse extraire du produit de la réaction.

L'unique exception à cette règle est donnée par le nitrosoacétylacétate d'éthyle, ce qui s'explique par le fait qu'étant premier terme d'une série, ses dérivés entrent en ébullition à une température relativement la plus basse et à laquelle ils ne subissent pas encore de décomposition notable. En effet, on retrouve ici la presque totalité de la matière première, une partie transformée en éther dicétobutyrique, et à peu près tout le reste sous forme d'acétylisonitrosoacétylacétate, provenant de l'action de l'anhydride acétique sur le dérivé nitrosé de l'éther acétylacétique. Cette réaction

secondaire n'exigeant pas le concours des produits nitreux et n'intervenant par conséquent pas dans la formation des éthers α-β dicétoniques, d'autre part étant la seule réaction accessoire, nous nous sommes adressés à l'éther isonitrosoacétylacétique pour effectuer les essais devant nous renseigner sur le mode d'action des gaz nitreux sur les dérivés nitrosés des éthers acylacétiques.

Par une réaction similaire, le nitrosomalonate de méthyle est moitié transformé en éther mésoxalique, moitié oxydé à l'état de nitromalonate. Pour nous rendre compte si la formation de mésoxalate s'effectue par un mécanisme identique à celui donné que l'éther dicétobutyrique, nous avons soumis cette réaction aux mêmes essais analytiques.

Lorsqu'on traite l'isonitroacétylacétate de manière habituelle aux fins de la transformer en éther $\alpha\beta$-dicétonique, c'est-à-dire en solution dans l'éther anhydre additionné d'anhydride acétique, il y a d'abord absorption des oxydes d'azote, puis la réaction se déclare à un moment donné en se manifestant par une forte élévation de température et un abondant dégagement gazeux. Or, ce sont précisément ces gaz dont il est important de connaître la composition.

Pour que ces dosages aient une signification, il était nécessaire de soumettre également à l'analyse les vapeurs nitreuses utilisées, afin de pouvoir déterminer autant que possible les différences dans la proportion de NO, N_2O_3 et NO_2 dans les gaz de la réaction.

L'analyse de tels mélanges gazeux pouvant contenir la plupart des oxydes d'azote en plus de l'azote lui-même, est assez pénible et plusieurs écueils sont à éviter.

D'abord, les gaz ne peuvent être recuillis ni sur l'eau, dans laquelle plusieurs de leurs constituants sont solubles, ni sur le mercure, qui est énergiquement attaqué par N_2O_3 et NO_2.

Ensuite, il est impossible de s'adresser à la méthode analytique habituelle par absorptions successives au moyen de réactifs en solution aqueuse, puisque l'eau dissout un certain nombre d'oxydes d'azote. L'analyse par combustion est également peu pratiquable, ne serait-ce qu'à cause de la présence

d'éther entraîné par les gaz et dont nous n'avons pu nous débarrasser malgré tous nos efforts. Après plusieurs essais infructueux nous avons été amenés à opérer de la façon suivante :

I. — **Prise de l'échantillon.**

1) **Pour les gaz entrant dans l'appareil.** — Les vapeurs nitreuses étant préparées suivant le procédé indiqué au chapitre III, on les laisse se dégager pendant un certain temps jusqu'à ce que tout l'air soit expulsé de l'appareil. Ceci étant obtenu, on dirige les gaz dans une burette de Hempel-Winckler au moyen du robinet à trois voies, qui se trouve à la partie inférieure, jusqu'à déplacement complet de l'air qui y était contenu. En fermant alors les deux robinets on a un volume connu de vapeurs nitreuses prêt à être analysé.

2) **Pour les gaz se dégageant dans la réaction.** — On sature rapidement la solution de nitrosoacétylacétate par les gaz nitreux exempts d'air, de manière à en introduire en l'espace d'un temps relativement court la plus grande quantité possible, puis on supprime la communication du ballon à réaction avec l'appareil générateur de vapeurs nitreuses, dès que la température a tendance à s'élever. On néglige le gaz, qui se dégage au début, puis on relie le ballon avec la burette Winckler et prélève un échantillon comme précédemment.

Il a été vérifié que les gaz provenaient bien de la réaction, qui transforme le dérivé nitrosé en acylglyoxylate, en traitant le produit de la réaction comme d'ordinaire et isolant l'éther dicétobutyrique formé avec le rendement habituel.

II. — **Analyse.**

La marche en a été la suivante : Nous avons d'abord recherché les produits acides, c'est-à-dire N_2O_3 et NO_2, par absorption au moyen d'une solution très concentrée de potasse, puis le bioxyde d'azote par le sulfate ferreux humide.

Pour éviter autant que possible la présence d'eau dans ces différents dosages, les pipettes de Hempel furent remplies en majeure partie par du mercure, lequel était surmonté d'une faible couche du réactif absorbeur. Pour faire passer le gaz de la burette dans les différentes pipettes, nous avons utilisé le mercure ; les constituants du gaz, qui réagissent sur ce corps, étant les premiers éliminés du mélange, l'attaque du métal peut être considérée comme négligeable. Quant à la détermination du protoxyde d'azote, on ne pouvait songer à en faire de combustion eudiométrique, en raison de la présence d'éther ; le seul moyen possible de le doser, semblait être de l'absorber par l'alcool absolu, mais la contraction considérable, qu'on observe en traitant le résidu gazeux par ce dissolvant, ne peut être attribuée que partiellement au protoxyde d'azote ; les vapeurs d'éthers se dissolvent également dans l'alcool, et les résultats se trouvent de ce fait entachés d'une forte cause d'erreur. Pour nous rendre compte de la perturbation ainsi produite, nous avons répété l'expérience avec un volume d'air connu ayant barbotté dans de l'éther ; en effet, la contraction observée lors du traitement du gaz par l'alcool est passablement voisine de celle qui a lieu dans la recherche de N_2O au moyen de ce même dissolvant. En présence de ces difficultés, nous avons finalement essayé d'examiner les gaz se dégageant dans la réaction brutale des vapeurs nitreuses sur le dérivé nitrosé en présence d'anhydride acétique sans autre dissolvant (1) ; l'analyse conduite comme il vient d'être dit fournit alors les nombres suivants :

Volume total de gaz	100cc	Produits acides	
— après traitement par KOH	71cc	(NO_2, N_2O_3)	29 %
— — — par $FeSO_4$	64cc	NO	7 %
— — — par C_2H_5OH	54cc	N_2O	10 %
— résiduel	54cc	N	54 %

(1) La formation d'éther dicétobutyrique dans cet essai fut vérifié, la quantité trouvée était d'environ 10 gr. à partir de 25 gr. d'oxime.

Les vapeurs nitreuses utilisées étaient constituées de :

NO_2 et N_2O_3	89,2 %
NO	10,6 %
N_2O	——
N et air	traces.

Nous avons cherché à voir, quelle est la composition des gaz, lorsqu'on opère non plus sur un dérivé nitrosé d'éther β-cétonique, mais sur un composé analogue, par exemple l'isonitrosomalonate de méthyle. Ainsi que l'on pouvait s'y attendre, la quantité de bioxyde d'azote trouvée, est ici beaucoup plus grande que dans le cas des éthers isonitroso-acylacétiques.

La transformation partielle de l'isonitrosomalonate en dérivé nitré par les vapeurs nitreuses exige en effet que les principes oxidants de celles ci, N_2O_3 et NO, cèdent chacun un atome d'oxygène et se réduisent à l'état de bioxyde d'azote pour satisfaire aux équations :

$$NOH = C\begin{matrix}\diagup COOCH_3 \\ \diagdown COOCH_3\end{matrix} + N_2O_3 \rightarrow NO_2{-}CH\begin{matrix}\diagup COOCH_3 \\ \diagdown COOCH_3\end{matrix} + 2NO \text{ et}$$

$$NOH = C\begin{matrix}\diagup COOCH_3 \\ \diagdown COOCH_3\end{matrix} + NO_2 \rightarrow NO_2{-}CH\begin{matrix}\diagup COOCH_3 \\ \diagdown COOCH_3\end{matrix} + NO$$

Les résultats de ces divers essais analytiques montrent que la réaction doit être complexe et que nous ne pouvons constater que la résultante d'actions simultanées. Il est extrêmement probable qu'il se fait une réaction se rapprochant de celle que donne l'acide nitreux avec l'hydroxylamine, c'est-à-dire

$$H_2 \quad NOH + O\begin{matrix}N = O \\ N = O\end{matrix} \quad 2N_2O + H_2O + H_2O$$

$$[R = NOH + O\begin{matrix}N = O \\ N = O\end{matrix} = 2N_2O + H_2O + RO]$$

et qui fournit le protoxyde d'azote, qu'on trouve dans les gaz. D'ailleurs, on sait ce que la formation de ce composé accompagne toujours la production de cétone, lorsqu'on fait réagir

sur une oxime soit le nitrite d'amyle (1), soit l'acide nitreux naissant (2), ou même les vapeurs nitreuses (3).

La présence de quantités importantes d'azote et de bioxyde d'azote dans les gaz atteste que cette réaction n'est pas seule à se produire ; il s'en fait donc encore d'autres, sur la nature desquelles nous ne pouvons émettre que des hypothèses. Il n'est par conséquent pas possible de représenter la réaction des gaz nitreux sur les dérivés nitrosés des éthers β-cétoniques ou maloniques par une équation unique.

(1) Manasse. *Ber.*, t. 21, p. 2476 (1888).
(2) Claisen et Manasse. *Ber.*, t. 22, p. 530 (1889).
(3) Wieland et Bloch. *Ber.*, t. 37, p. 1525 (1904).

CONCLUSIONS

I. — Le procédé de Claisen, convenablement modifié, permet de préparer avec de très bons rendements les éthers β-cétoniques cycliques et hétérocycliques ; il constitue dans beaucoup de cas, et contrairement à ce que l'on croyait jusqu'ici, la meilleure méthode d'obtention des composés correspondants de la série aliphatique.

La transformation des sels de cuivre normaux des éthers β-cétoniques en produits bleus basiques, sous l'influence de l'alcool méthylique, a pu être généralisée et étendue à la plus grande partie des dérivés cupriques, que nous avons préparés.

II. — Les éthers αβ-dicétoniques sont tous des liquides jaunes, mobiles, plus lourds que l'eau, et distillent pour la plupart sans aucune décomposition dans le vide et à température très voisine des éthers β-cétoniques correspondants :

Propionylglyoxylate d'éthyle Eb_{10} 77°-78°. — Propionylacétate d'éthyle Eb_9 75°-78° ;

Butyrylglyoxylate d'éthyle Eb_{10} 83-86°. — Butyrylacétate d'éthyle Eb_{11} 84°-88° ;

Heptylylglyoxylate d'éthyle Eb_{10} 124°-128°. — Heptylylacétate d'éthyle Eb_{11} 123°-126° ;

Benzoylglyoxylate de méthyle Eb_{12} 146°-149°. — Benzoylacétate de méthyle Eb_{15} 152°-153° ;

Benzoylglyoxylate de propyle Eb_{12} 155°-158°. — Benzoylacétate de propyle Eb_{12} 154°-156° ;

Benzoylglyoxylate d'isobutyle Eb_{12} 161°-164° — Benzoylacétate d'isobutyle Eb_{12} 160°-162° ;

Anisoylglyoxylate de méthyle Eb_{10} 187°-195°. — Anisoylacétate de méthyle Eb_{10} 190°-192°.

Les propriétés des éthers acylglyoxyliques varient légèrement suivant la série, à laquelle ils appartiennent, et les dérivés caractéristiques, qu'ils donnent avec les réactifs de la fonction cétonique, sont souvent de constitution fort différente. Nous avons encore observé que les divers termes d'une même série ne se comportent pas toujours de la même manière vis-à-vis de certains agents.

Ainsi, parmi les composés aliphatiques l'acétylglyoxylate est capable de donner avec la phénylhydrazine une monophénylhydrazone-β, tandis que ses homologues fournissent toujours des phénylhydrazopyrazolones ; avec l'hydroxylamine on observe un fait en quelque sorte inverse, c'est-à-dire qu'elle fournit une dioxime avec le dicétobutyrate et ne réagit que sur le carbonyle-α des éthers supérieurs.

La réaction des autres réactifs sur les divers éthers aliphatiques donne naissance à des produits analogues, les o-diamines donnent des quinoxalines, la semicarbazide des disemicarbazones, l'hydrate d'hydrazine enfin produit une réaction curieuse conduisant à des acides rubazoniques.

En série cyclique les combinaisons d'additions sont nombreuses; l'hydrazine, la phénylhydrazine, les éthers β-cétoniques sont fixés dans certaines conditions avec la plus grande facilité, l'anisoylglyoxylate additionne même la semicarbazide (1 mol.).

Les éthers aromatiques se distinguent encore dans leurs propriétés des composés acycliques par la formation de monophénylhydrazones-α, la réaction, que donne la semicarbazide, et celle de la paranitrophénylhydrazine, avec laquelle nous n'avons pu combiner d'éther aliphatique.

Enfin, les éthers benzoyl- et anisoylglyoxyliques possèdent eux mêmes des propriétés dissemblables, ainsi que le montre la réaction de l'hydrazine, qui ne fournit d'acide rubazonique qu'avec les premiers, et la manière très différente, dont se comportent ces éthers vis-à-vis de la semicarbazide.

III. — L'examen analytique des gaz dégagés dans la réaction des vapeurs nitreuses sur les éthers nitrosés des éthers β cétoniques et maloniques semble indiquer que la trans-

formation de ces corps en composés à fonction cétonique peut en partie être représentée par l'équation

$$2R = NOH + N_2O_3 \rightarrow 2RO + H_2O + N_2O,$$

mais qu'outre cette réaction il s'en fait simultanément encore d'autres, ce qui ressort de la présence d'azote et de bioxyde d'azote en proportions importantes dans les gaz.

Vu et approuvé :
Nancy, le 19 juin 1912,
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 20 juin 1912,
Le Recteur de l'Académie de Nancy,
Ch. ADAM,
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Préparation et propriétés du Cérium et des Métaux des terres rares.

Vu et approuvé :

Nancy, le 19 juin 1912,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 20 juin 1912,

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Ch. ADAM,

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT

NANCY — IMPRIMERIE P. PIERRON, 1, RUE DU FOUR